



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Korozyon Önleyici Boya Sistemlerinde Farklı MOF Tiplerinin
Performansının İncelenmesi**

Sabri Kağan SIRT

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Serkan EMİK**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler, Tezli Yüksek Lisans Programı

Ağustos, 2024

TEZ KABUL VE ONAYI

Sabri Kağan SIRT tarafından, Prof. Dr. Serkan EMİK danışmanlığında hazırlanan “KOROZYON ÖNLEYİCİ BOYA SİSTEMLERİNDE FARKLI MOF TİPLERİNİN PERFORMANSININ İNCELENMESİ” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 12/08/2024 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi		İmza	Sonuç
DANIŞMAN	Prof. Dr. Serkan EMİK		☒
	İstanbul Üniversitesi-		Kabul
	Cerrahpaşa Üniversitesi		☐
	Kimyasal Teknolojiler		Ret
ÜYE	Anabilim Dalı		
	Prof. Dr. Işıl ACAR		☒
	İstanbul Üniversitesi-		Kabul
	Cerrahpaşa Üniversitesi		☐
ÜYE	Kimyasal Teknolojiler		Ret
	Anabilim Dalı		
	Doç. Dr. Bengi		☒
	ÖZKAHRAMAN		Kabul
ÜYE	Hitit Üniversitesi		☐
	Polimer Malzeme		Ret
	Mühendisliği Anabilim Dalı		



Aileme ithaf ediyorum..

BÜTÇE DESTEKLERİ

KOROZYON ÖNLEYİCİ BOYA SİSTEMLERİNDE FARKLI MOF TİPLERİNİN PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon

Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: 37556

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimleriyle beni destekleyen, kariyerimde önemli bir ilerleme kaydetmemi sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Serkan EMİK'e derin bir minnettarlık, yüksek saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım. Rehberliğiniz ve katkılarınız bu süreçte büyük bir ilham kaynağı oldu.

Çalışmalarım süresince sürekli desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen, fikirleriyle yol gösteren ve beni her zaman destekleyen Öğr. Gör. Eren YILDIRIM ve Arş. Gör. Oğuz YÜCEL'e, bu süreçte verdiği manevi destekten dolayı Erman ÇOKDUYGULULAR'a ve ayrıca başta Prof. Dr. Işıl ACAR'a ve Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'ndaki değerli tüm hocalarıma, eğitim hayatıma sağladıkları kıymetli katkılar için en içten teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmamda laboratuvar ekipmanlarını ve cihazlarını kullanma izni verdiği için Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ ve Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e gönülden teşekkürlerimi sunarım.

Arş. Gör. Ayça MÜFTÜLER'e, tez çalışmamda sağladığı destek için içten teşekkür ederim Elçin Zeynep SEMİZ, Zeynep TOPAL ve Sıla AĞRI'ya, verdikleri cesaret ve her zaman yanımda olup beni destekleyip motive ettikleri için en içten duygularıyla teşekkür ediyorum. Laboratuvarda beraber çalışmaktan keyif aldığım, Yüksek Kimya Mühendis Tuğba EROL, Arş. Gör. Buse ÇETİN, Barış ÇAĞATAY, Atahan BAYRAKÇI, Cansu KALKAN, Begüm ŞAHİN, Zeynep KALAFAT, Duygu ALMA ve Asya Tara ARSLAN'ın katkıları ve destekleri için teşekkürlerimi sunarım; birlikte geçirdiğimiz bu süreç hem bilimsel hem de kişisel olarak çok değerliydi.

Ağustos 2024

Sabri Kağan SIRT

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI.....	ii
BEYAN	iii
BÜTÇE DESTEKLERİ	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ.....	xi
DENKLEM LİSTESİ	xii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xv
1. GİRİŞ.....	1
Korozyon	1
1.1. Korozyon Oluşum Mekanizması	1
1.2. Korozyon Çeşitleri	3
1.2.1. Genel Korozyon	3
1.2.2. Lokal Korozyon.....	3
1.2.3. Dezinkifikasyon	7
1.2.4. Grafitik Korozyon	7
1.2.5. Hidrojen Kaynaklı Çatlama.....	8
1.2.6. Hidrojen Birikimi	8
1.3. Korozyon Oluşumunu Önleme Yöntemleri	9
1.3.1. Katodik Koruma.....	9
1.3.2. Elektro Kaplama.....	10
1.3.3. Anodik Koruma.....	10
1.3.4. İnhibitör Kullanımı.....	10
1.3.5. Yüzey Kaplama	11
Metal Organik Kafes Yapıları.....	13
1.4. Sentez Yöntemleri.....	21
1.4.1. Solvotermal Metodu ile Sentez	21
1.4.2. Mikro-Dalga Destekli Sentez Metodu.....	22

1.4.3. Sonokimyasal Sentez Metodu	22
1.4.4. Mikro Emülsiyon Sentez Metodu	22
1.4.5. Mekanokimyasal	22
1.4.6. Mikro-Akış Destekli Sentez Metodu.....	23
1.5. Kullanım alanları	23
1.5.1. İlaç Depolama ve Taşıma	23
1.5.2. Katalizör	24
1.5.3. Su Arıtımında Kullanımları.....	24
1.5.4. Yakıt Hücresi.....	24
1.5.5. Gaz Ayırma ve Depolama	25
1.5.6. Sensör Olarak Kullanımı	25
1.5.7. Korozyon Önleyici/Yavaşlatan Yüzey Kaplama	25
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	26
3. YÖNTEM	31
3.1. Kullanılan Malzemeler	31
3.2. Ürünlerin Karakterizasyonu.....	31
3.2.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) Analizi	31
3.2.2. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	31
3.2.3. X-Işını Difraktometresi (XRD)	32
3.2.4. Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Analiz Cihazı (BET).....	32
3.3. Kaplamaya Uygulanan Testler.....	32
3.3.1. %3,5 NaCl sulu çözeltisi testi	32
3.3.2. Adhezyon Testi	32
3.3.3. Temas Açısı Analizi	32
3.4. Ürünlerin Sentezi	33
3.5. Epoksi/MOF Kaplamanın Hazırlanması.....	35
3.6. Kaplamanın Metal Yüzeye Uygulanması	35
4. BULGULAR	36
4.1. FT-IR Karakterizasyonu Sonuçları	36
4.2. TGA Karakterizasyonu Sonuçları.....	38
4.3. XRD Analizleri	39
4.4. Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Karakterizasyonu Sonuçları	43
4.5. %3,5 NaCl sulu çözeltisi testi Karakterizasyonu Sonuçları.....	45
4.6. Temas Açısı Karakterizasyon Sonuçları.....	49

4.7. Adhezyon Testi Sonuçları.....	52
5. TARTIŞMA.....	53
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	60
KAYNAKLAR.....	61
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI	72
ETİK KURUL İZİN YAZISI	73
KURUM İZNİ YAZILARI.....	74
ÖZGEÇMİŞ	75
7. EK-1	76



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1. Korozyona uğramış deniz taşıtı.....	2
Şekil 2.Çukur korozyona uğramış metal yüzey	4
Şekil 3. Boşluk korozyonuna uğramış metal yüzey	5
Şekil 4. Galvanik korozyona uğramış metal yüzey	5
Şekil 5. Çökelti korozyona uğramış metal yüzey	6
Şekil 6.Taneler arası korozyona uğramış metal yüzey	7
Şekil 7. Dezinkifikasyona uğramış metal yüzey	7
Şekil 8. Grafitik korozyona uğramış metal yüzey	8
Şekil 9. Hidrojen kaynaklı çatlama sonucu korozyona uğramış metal yüzey	8
Şekil 10. Hidrojen birikimine uğramış metal yüzey.....	9
Şekil 11. Epoksi reçinenin kimyasal yapısı	12
Şekil 12. MOF bileşiğinin yapısı.....	13
Şekil 13. Adhezyon bıçağı.....	32
Şekil 14.Konvasyonel metoduyla sentezlenen MOF'ların FT-IR karakterizasyon sonuçları....	37
Şekil 15. Otoklav metoduyla sentezlenen MOF'ların FT-IR karakterizasyon sonuçları.....	37
Şekil 16..Otoklav metoduyla sentezlenen MOF'ların TGA karakterizasyon sonuçları.....	38
Şekil 17. Konvasyonel metoduyla sentezlenen MOF'ların TGA karakterizasyon sonuçları ...	39
Şekil 18. Konvasyonel metoduyla sentezlenen MOF'ların XRD karakterizasyon sonuçları ...	41
Şekil 19.Otoklav metoduyla sentezlenen MOF'ların XRD karakterizasyon sonuçları	43
Şekil 20. Konvasayonel metot ile sentezlenen MOF'ların BET karakterizasyon sonuçları	45
Şekil 21. Otoklav metot ile sentezlenen MOF'ların BET karakterizasyon sonuçları	45
Şekil 22. GMA modifiye KO-Zn:Zr-14 MOF'una ait FTIR spektrumu	58

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.MOF sentezinde yaygın kullanılan bazı ligandların kimyasal yapıları.....	14
Tablo 2.Örnek MOF isimleri ve bileşenleri.....	15
Tablo 3. Literatürde yaygın olarak yer alan MOF'ların listesi	17
Tablo 4. Literatürde yaygın rastlanan MOF'ların Geometrik Yapıları.....	19
Tablo 5. MOF'un tarihsel gelişimi	21
Tablo 6. MOF sentez metotlarının karşılaştırılması	23
Tablo 7. Sentezlenen MOF'ların Bileşimi.....	34
Tablo 8. Sentezlenen MOF'ların BET Sonuçları	43
Tablo 9. EP ve EP/MOF kaplamanın çözelti testi optik mikroskop görüntüsü.....	46
Tablo 10. EP ve EP/MOF kaplamanın çözelti testi optik mikroskop görüntüsü.....	47
Tablo 11. EP ve EP/MOF kaplamanın temas açısı görüntüleri ve değerleri.....	50
Tablo 12.EP ve EP/MOF kaplamanın temas açısı görüntüleri ve değerleri.....	51
Tablo 13. Poliester reçine kaplı metal plakaların (PES grubu) %3,5 NaCl çözeltisine daldırıldıktan sonraki optik mikroskop (63x yakınlaştırılmış) görüntüleri	55
Tablo 14. Modifiye MOF içeren polyester reçine kaplamanın %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde korozyon dayanımı	58

DENKLEM LİSTESİ

Denklem 1	1
Denklem 2	1
Denklem 3	2
Denklem 4	2



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
°C	: Celsius sıcaklık birimi
°	: Derece
Å	: Ångström

Kısaltmalar	Açıklama
MOF	: Metal Organik Kafes
İYB	: İkincil Yapı Birimi
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
XRD	: X-Işını Kırınımı
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
DMF	: N,N Dimetilformamid
TFA	: Tereftalik Asit
dk	: dakika
m	: metre

ÖZET

[YÜKSEK LİSANS TEZİ]

[KOROZYON ÖNLEYİCİ BOYA SİSTEMLERİNDE FARKLI MOF TİPLERİNİN PERFORMANSININ İNCELENMESİ]

[Sabri Kağan SIRT]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler, Tezli Yüksek Lisans Programı

[Danışman: Prof. Dr. Serkan EMİK]

Bu tez çalışmasında, korozyon direncini artırmak için metal organik kafes yapıların (MOF'lar) sentezi ve epoksi reçine esaslı kaplama sistemine katılarak ardından ürünlerin karakterizasyonu ele alınmıştır. Korozyon, metallerde doğal olarak meydana gelen bir süreç olup, sanayi alanında büyük ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Bu nedenle, etkili koruyucu kaplama sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Çalışmanın birinci aşamasında, çeşitli Zn veya Zr metalleri içeren MOF'lar sentezlenmiş ve bu MOF'ların kimyasal yapıları ve termal kararlılıkları incelenmiştir. İkinci aşamada, sentezlenen MOF'lar epoksi reçine matrisine eklenmiş ve bu kompozit kaplama sistemlerinin, yapışma dayanımı, korozyon direnci ve suya karşı yüzey özellikleri araştırılmıştır. MOF'ların kaplama içindeki dispersiyonu, kaplama filminin yapısal bütünlüğüne ve korozyon direncine etkileri değerlendirilmiştir. Bu çalışma, korozyonu önleyici kaplama sistemlerinin geliştirilmesi için MOF'ların potansiyelini ve epoksi reçine matrisi içindeki uygulama olanaklarını göstermektedir.

Ağustos 2024 , [91] sayfa.

Anahtar kelimeler: [metal organik kafes yapısı, MOF, korozyon, epoksi reçine]

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

EXAMINING THE PERFORMANCE OF DIFFERENT MOF TYPES IN ANTI-CORROSION COATING SYSTEMS

Sabri Kağan SIRT

**İstanbul University-Cerrahpaşa
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering
Chemical Technologies**

Supervisor : Prof. Dr. Serkan EMİK

In this thesis study, the synthesis of metal-organic framework (MOF) to enhance corrosion resistance and their incorporation into epoxy resin-based coating systems were examined. Corrosion is a natural process in metals that causes significant economic losses in industries. Therefore, developing effective protective coating systems is essential. The first step of the study involved synthesizing various MOFs containing zinc (Zn) or zirconium (Zr) metals, and examining their chemical structures and thermal stability. In the second step, the synthesized MOFs were integrated into epoxy resin matrices, and the composite coating systems were evaluated for adhesion strength, corrosion resistance, and surface properties against water. The dispersion of MOFs within the coating, and their impact on the structural integrity and corrosion resistance of the coating film, were assessed. This study demonstrates the potential of MOFs for developing corrosion-resistant coating systems and their applicability within epoxy resin matrices.

August 2024, 91 pages.

Keywords | metal organic framework, MOF, corrosion, epoxy resin

1. GİRİŞ

Korozyon

Korozyon, bir malzemenin oksijen, nem ve su ile etkileşime girerek zarar görmesidir. Korozyon, elektronların bir materyalden başka bir materyale veya aynı malzemenin yüzeyinde bir bölgesinden başka bölgesine transferiyle oluşmaktadır. Zamanla gelişen bir süreç olan korozyon metal malzemelerin (uçaklar, gemiler, köprüler, depolama tankları, boru hatları, işleme tesisleri, makineler vb.) kullanım alanları göz önüne alındığında sadece maliyetleri açısından değil, aynı zamanda canlıların ve çevrenin güvenliği açısından da büyük endişe kaynağı oluşturmaktadır. Korozyon önlenemeyen bir proses olmakla beraber yapılan çalışmalarda korozyonu geciktirme ve etkilerini en aza indirme üzerine yoğunlaşmıştır [1, 2].

1.1. Korozyon Oluşum Mekanizması

Su; içme suyu, ısı değişimi ve atık taşıma gibi çok çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Çelik ve diğer demir alaşımları suya en sık maruz kalan metalik malzemelerdir. Bu nedenle korozyon için, demirin su ile reaksiyonları önem taşımaktadır. Demir alaşımlarında anodik bölgelerde genellikle demirin yükseltgenme reaksiyonu (Denklem 1) meydana gelmektedir:



Bu reaksiyon hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Demir korozyona uğradığında, korozyon oluşum hızı daha yavaş gerçekleşen katodik reaksiyon tarafından kontrol edilir (Denklem 2).

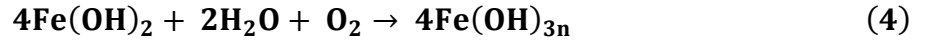


Bu reaksiyon asidik ortamlarda hızlı, alkali veya nötr ortamlarda yavaş bir şekilde ilerlemektedir. Örneğin, oda sıcaklığında nötr su içerisinde bulunan demirin korozyon oranı $5 \mu m^3/yıl$ 'dan azdır. Belirli bir pH'ta hidrojen oluşum hızı, metaldeki yabancı maddelerin varlığına bağlıdır. Kaplamasız demirin metal yüzeyi H_2 oluşumu için sağladığı alanlar dolayısıyla yüksek saflıkta demir asitlerle korozyona devam etmektedir. Katodik reaksiyon (depolarizasyon), çözünmüş oksijenin indirgenmesiyle hızlandırılabilir (Denklem 3).



Sulu demir oksit ($FeO \cdot nH_2O$) veya demir hidroksit ($Fe(OH)_2$), demir yüzeyinde oksijenin difüzyonunu sınırlayan bir bariyer katman oluşturur.

Doymuş $Fe(OH)_2$ çözeltisinin pH'ı yaklaşık 9.5'tur, dolayısıyla hava ile teması olan saf suda korozyona uğrayan demirin yüzeyi her zaman alkalidir. $Fe(OH)_2$ 'nin rengi, madde saf olduğunda beyaz olmasına rağmen, havayla başlayan oksidasyon nedeniyle yeşil ile yeşilimsi siyahtır. Oksit filmin dış yüzeyinde, çözünmüş oksijene erişim, ferröz oksidi sulu ferrik okside veya ferrik hidroksite dönüştürür:



Sulu ferrik oksit turuncu ile kırmızı-kahverengi renktedir ve sıradan pasın çoğunu oluşturmaktadır. Doymuş $Fe(OH)_3$ pH açısından nötrdür.

Korozyon, susuz koşullar altında (gaz olan ortamlarda), erimiş tuzlarda veya sıvı metallerde yüksek sıcaklıklarda da (300 °C ve üzeri) meydana gelebilmektedir. Susuz korozyonda, bir metal ile ortam arasında doğrudan kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Sıcak gazlardaki korozyon yüksek sıcaklık korozyonu olarak adlandırılmaktadır. Ortamın iletken olmamasına rağmen, bu korozyon türü, metal yüzeyi ile korozyon ürünü katmanları arasındaki iyonik süreçlerin sınırlı olduğu elektrokimyasal bir mekanizma olarak değerlendirilir. Bu düzenleme, korozyon sürecinin elektrokimyasal doğasını ve ortamın iletkenlik özelliğini açıkça ifade eder[3].



Şekil 1. Korozyona uğramış deniz taşıtı[4]

1.2. Korozyon Çeşitleri

Korozyon; genel korozyon, lokal korozyon, dezinkifikasyon, grafitik korozyon, hidrojen kaynaklı çatlama ve hidrojen birikimi olmak üzere altı başlıkta sınıflandırabilmektedir. Her bir korozyon türü, malzemenin özelliklerine, çevresel koşullara ve koroziv maddenin türüne bağlı olarak farklı sonuçlara neden olabilmektedir [2, 5].

1.2.1. Genel Korozyon

Genel korozyon metal yüzeyin her bölgesinde aynı hızda ilerleyen bir korozyon türüdür. Bu korozyon türünde metalin tüm yüzeyi aynı oranda inceler. Bu korozyona sebep olan etken oksijendir. Örnek olarak dökme demir ve çelik bu tür korozyona uğrayabilmektedir. Atmosfere maruz kaldıklarında atmosferdeki oksijen ve nemin etkisi ile paslı bir görünüm ortaya çıkmaktadır[6].

1.2.2. Lokal Korozyon

Lokal korozyon, malzemenin belirli bölgesinde oluşarak ilerleyen bir korozyon türüdür. Lokal korozyonun farklı türleri bulunmaktadır. Yaygın olarak; çukur korozyonu, boşluk korozyonu, galvanik korozyon, çökelti korozyonu ve taneler arası korozyon örnek gösterilmektedir[7].

1.2.2.1. Çukur Korozyonu

Lokal korozyonun en yaygın görünen tipi olan çukur korozyon, metal yüzeyinde oyuk şeklinde meydana gelmektedir.

Çukur korozyonunun tespit edilmesi oldukça zor olduğundan önlem almak da zor olmaktadır. Bu nedenle genel korozyona göre daha tehlikeli bir korozyon türü olarak kabul edilmektedir. Metal yüzeyde küçük bir çukur, bir bütün mühendislik sisteminin başarısızlığına neden olabilmektedir. Sadece küçük bir miktar metal korozyona uğrar, bu nedenle malzeme kaybı azdır ancak malzemede meydana gelebilecek delinmeler pahalı bir ekipmanın maliyetli onarımına neden olmaktadır [8].

Çukur boşlukları, korozyon ürünleri (örneğin demir (III) hidroksit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) ile dolabilmektedir. Çukurların şekilleri, genellikle düzlemsel, konik veya yarı küresel şekilde olabilmektedir. Koruyucu oksit filmin kimyasal veya mekanik hasarı, kaplamanın homojen uygulanamaması, metal yapısında safsızlıkların bulunması gibi nedenlerden kaynaklanmaktadır[2].



Şekil 2.Çukur korozyona uğramış metal yüzey [9]

1.2.2.2. Boşluk Korozyonu

Boşluk korozyonu, iki metal yüzeyin arasında oluşan çatlaklarda veya boşluklarda meydana gelmektedir. Ayrıca, bu korozyon, yüzeydeki birikintilerin ve hasar almış contaların altında da oluşabilmektedir. Boşluklar, havaya maruz kalan bir yüzeyden içeri doğru ilerleyerek korozyon oluşumuna neden olmaktadır[10].

Boşluk korozyonunda, boşluğun içerisinde bulunan sıvıdaki oksijen, metal ile reaksiyona girmektedir. Korozyon reaksiyonları boşlukta (anodik) ve havaya daha erişilebilir yüzeyde (katodik) gerçekleşmektedir. Bu koşullarda oluşan büyük katodik yüzey (S_c) karşısında anodik yüzey (S_a) oranı (S_c/S_a), anodik (korozyon) reaksiyonunun bir faktörüdür.

Katodik oksijen indirgeme reaksiyonu, boşluk bölgesinde sürdürülemez ve bu bölge bir diferansiyel havalandırma hücresinin anodu olmaktadır. Bu anodik bölge, boşlukta oldukça korozyona neden olan çevresel koşulların oluşturulmasına yol açabilmektedir. Anodik reaksiyonlar tarafından üretilen metal iyonları, ortam asitliğinin yükselmesi ve metal yüzeyler arasındaki boşluklarda pozitif yüklerin birikmesi bu tür korozyonu etkileyen faktörler arasındadır[11].



Şekil 3. Boşluk korozyonuna uğramış metal yüzey[12]

1.2.2.3. Galvanik Korozyon

Galvanik korozyon, bir metalin elektriksel olarak farklı bir metal ile teması halinde oluşmaktadır. Farklı yüklere sahip iki metalden biri anot görevi görürken diğeri katot görevi görmektedir. Buna bağlı olarak iki metal arasında redoks tepkimesi meydana gelmektedir. Bu reaksiyon sonucunda indirgen/yükseltgen bölgelerde korozyon oluşumu gerçekleşmektedir[13].



Şekil 4. Galvanik korozyona uğramış metal yüzey [14]

1.2.2.4. Çökelti Korozyonu

Çökelti korozyonu, belirli koşullar altında metal yüzeylerin korozyonunun katı çökelti birikimi ile ilişkilendirildiği bir çukur korozyon türüdür. Özellikle endüstriyel tesislerde yaygın olarak görülmektedirler.

Bu tür korozyon genellikle çözeltide çözünmüş halde bulunan tuzların metal yüzeylerine çökmesi sonucu oluşur. Özellikle su buharı içeren ortamlarda metal yüzeylerde oluşan kalsiyum karbonat (CaCO_3) veya demir oksit (Fe_2O_3) gibi katı çökelti, metal yüzeyi

kaplayarak koruyucu bir tabaka veya tam aksine korozyona neden olabilmektedir. Bu çökelti, su buharının içerdği mineral tuzlarının çözeltiden ayrılması veya metal yüzeyinde birikmesi sonucu oluşabilmektedir[5].



Şekil 5. Çökelti korozyona uğramış metal yüzey[15]

1.2.2.5. Taneler Arası Korozyon

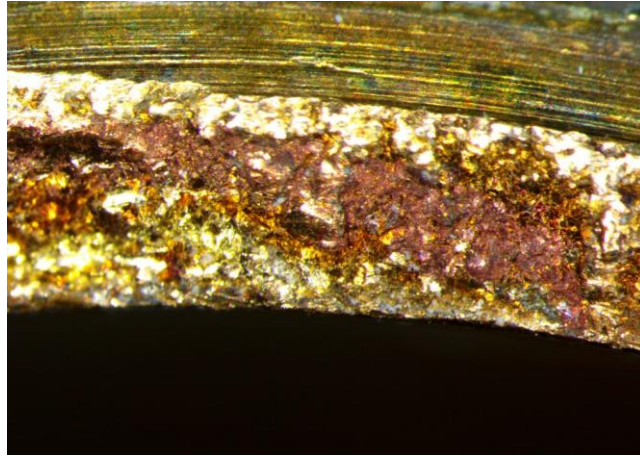
Taneler arası korozyon metalin kristal yapısında bulunan taneler arasındaki sınır çizgilerinde ortaya çıkan bir korozyon türüdür. Metalin eritilmesi veya ısıtılmasına tabi tutulması sırasında tanelerin sınır bölgelerinde korozyona karşı zayıf noktalar oluşabilmektedir. Metal koroziv bir ortama maruz kaldığında bu bölgelerde taneler arası korozyon meydana gelmektedir. Paslanmaz çeliklerde bu tür korozyon yaygın olarak görülür. Yüksek sıcaklıkta işlem gördüğünde veya kaynak işlemi sırasında, çelikte bulunan karbon ve krom atomları, krom karbür bileşiği (Cr_3C_6) oluşturabilir. Bu süreçte, çelik içindeki serbest karbon, krom ile birleşerek krom karbür formunu alır ve böylece karbonun, krom karbür bileşiğine dönüşmesi gerçekleşir. Oluşan bu bileşikler taneler arasında birikerek sınır bölgelerini korozyona karşı hassas hale getirmektedir. Bu korozyon türü taneler arasında bulunan herhangi bir safsızlıktan da kaynaklanabilmektedir. Alüminyum içerisindeki az miktardaki demir, alüminyumda çok az çözünür olduğundan taneler arasında birikerek taneler arası korozyona sebep olabilmektedir[16, 17].



Şekil 6. Taneler arası korozyona uğramış metal yüzey[18]

1.2.3. Dezinkifikasyon

Dezinkifikasyon, %15'ten fazla çinko (Zn) içeren alaşım malzemelerinde çinko fazının ayrılması anlamına gelmektedir. Dezinkifikasyona uğramış bir yüzeyin bronzdan bakır rengine dönüştüğü, ancak genel görünümünün genellikle değişmediği görülmektedir. Dezinkifikasyon mikroskop altında kolayca belirlenebilmektedir. Ortamda elektrolit varlığı (deniz suyu), hafif asidik koşullar, karbondioksit veya amonyak türlerinin bulunması dezinfikasyon sürecinin başlaması için yeterli koşullardır[5].



Şekil 7. Dezinkifikasyona uğramış metal yüzey [19]

1.2.4. Grafitik Korozyon

Grafitik korozyon grafit ile metal yüzey arasında gerçekleşmektedir. İki yüzey arasında elektrot potansiyelleri farkı nedeniyle galvanik hücre oluşmaktadır. Galvanik hücrelerin olduğu bölgelerde demir anot görevi görürken, grafit katot görevi görmektedir. İki yüzey arasında meydana gelen reaksiyonlar yapıda sadece grafit kalana kadar devam etmektedir. Grafitik

korozyon, tuzlu sularla, asidik maden sularıyla, seyreltik asitlerle, deniz suyu ve sülfatı azaltıcı bakteriler içeren topraklarla temas eden yüzeylerde meydana gelmektedir [20].

Grafitik korozyon, 1950'lerde su dağıtım şirketlerinin tipik tercih malzemesi olan gri dökme demirden yapılmış su borularında oldukça yaygın olarak görülmekteydi. Bu korozyonda boru yüzeyi normal görünür, ancak bir çekiç veya benzer bir metal nesne ile vurulduğunda, borudan genellikle bir "çingirtı" yerine "tıkırtı" şeklinde bir ses duyulmaktadır [1].



Şekil 8. Grafitik korozyona uğramış metal yüzey [20]

1.2.5. Hidrojen Kaynaklı Çatlama

Bu korozyon türünde, metalik malzemelerde hidrojenin nüfuz etmesi sonucu çatlaklar oluşmaktadır. Genellikle yüksek gerilme etkisi altında çalışan yüksek mukavemetli alaşımlı çelik gibi malzemelerde görülmektedir[21].



Şekil 9. Hidrojen kaynaklı çatlama sonucu korozyona uğramış metal yüzey [22]

1.2.6. Hidrojen Birikimi

Metal yüzeyinde hidrojen birikimi sonucu oluşan bir korozyon türüdür. Hidrojen birikimi sonucunda metal yüzeyinde çatlaklar, yarıklar ve hatta kabarcıklar oluşturabilmektedir. Çelik alaşımlarında meydana gelebilmektedir [5].



Şekil 10. Hidrojen birikimine uğramış metal yüzey[23]

1.3. Korozyon Oluşumunu Önleme Yöntemleri

Korozyon tamamen durdurulamayan ancak oluşumu geciktirilebilen bir süreçtir. Hem ekonomik hem de çevreye verebileceği olası zararları önlemek için korozyon oluşumunu önleme/geciktirme çalışmaları önem kazanmıştır. Bunun için çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Malzemenin türüne ve kullanım yerine bağlı olarak katodik koruma, elektro kaplama, anodik kaplama, inhibitör kullanımı ve yüzey kaplama gibi farklı stratejilerle korozyon oluşumunun önüne geçilmeye çalışılmaktadır [24, 25, 26].

1.3.1. Katodik Koruma

Katodik koruma, korozyonun önlenme yöntemleri arasında yaygın kullanılan bir yöntemdir. Genellikle boruların paslanmasını önlemek için kullanılmaktadır. Demir yüzeyi, daha reaktif bir metal ile bağlanması sonucunda, demir katot görevi görürken koruma amacıyla kullanılan metal anot görevi görmektedir. Oksidasyon sonucu, anot, elektron kaybı nedeniyle yavaşça iyonlarını tüketirken, demir koruyucu metal (anot) mevcut olduğu ve elektrot potansiyel $(-)0.62$ V'un altında tutulduğu sürece paslanmadan korunabilmektedir. Katodik koruma amacıyla sıklıkla kullanılan metaller, magnezyum, çinko, alüminyum vb., donör anotlar olarak da bilinmektedirler. Korunmak istenen yüzeyin çelik olduğu durumlarda çelikten daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahip oldukları için kaplama metali olarak çinko veya magnezyum kullanılmaktadır[27].

1.3.2. Elektro Kaplama

Elektro kaplama, metalin üzerine başka bir metalin kaplanması işlemidir ve bir çözelti içinden elektrik akımı geçirilerek yapılmaktadır. Krom kaplama, araç tekerlek jantlarını, gaz brülörlerini korozyona karşı korumak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Nikel kaplama ise dekoratif amaçlar için ve çeşitli makine parçaları için uygulanmaktadır[28].

1.3.3. Anodik Koruma

Anodik koruma, bir metal yüzeyini korumak amacıyla uygulanan elektrokimyasal bir işlemdir. Bu işlemde, alüminyum gibi bir metal uygun bir elektrolit içinde anot görevi görürken, diğer malzeme de katot görevi görmektedir. Saf alüminyumun sulu çözeltilerde anodizasyonunda yer alan hareketli türler Al^{3+} katyonları ve O^{2-}/OH^{-} anyonlarıdır. Alüminyum oksit ara yüzünde alüminyumun oksidasyonu Al^{3+} katyonlarını oluştururken, oksit/çözelti ara yüzünde H_2O moleküllerinden H^{+} iyonlarının koparılmasıyla O^{2-} veya OH^{-} anyonları oluşmaktadır. Yüksek elektrik alanı altında (108 ila 109 V/m düzeyinde) oksit üzerinden iyonik göç, anodik oksit filmi büyümesini sağlamaktadır. Yüksek elektrik alanı, metal/oksit/elektrolit ara yüzünde alüminyum oksidin yalıtkan özelliklerinden kaynaklanan potansiyel düşüşü ile oluşturulmaktadır. O^{2-} ve OH^{-} anyonları film boyunca oksit/metal ara yüzüne doğru göç etmektedir. Bu yüzeye ulaştıklarında, Al^{3+} katyonları ile reaksiyona girerek oksit oluşumuna neden olmaktadır. Oksit/metal ara yüzeyinde tüketilmeyen bazı Al^{3+} katyonları, elektrolite doğru göç eder. Oksit/elektrolit ara yüzeyinde ise, bu göç eden Al^{3+} katyonları mevcut O_2^{-} anyonları ile reaksiyona girerek ek alümina (Al_2O_3) oluşturabilmektedir. Belirli koşullar altında, Al^{3+} katyonları elektrolite geçebilir. Anot koruması, genellikle gemi gövdeleri veya su depoları gibi metal yapıların deniz suyu gibi korozyona neden olan ortamlarda korunması amacıyla kullanılmaktadır [29, 30].

1.3.4. İnhibitör Kullanımı

Korozyon inhibitörleri, metalin ortam ile reaksiyonunu azaltan veya önleyen, az oranlarda eklenen maddelerdir. İnhibitörler soğutma sistemleri, rafineri üniteleri, kimyasallar, petrol ve gaz üretim üniteleri, kazanlar vb. birçok sistemde kullanılmaktadırlar. İnhibitörler, iyonların veya moleküllerin metal yüzeyine adsorpsiyonu ile işlev görmektedirler. Korozyon inhibitörleri, anodik ve/veya katodik reaksiyonu hızını azaltarak, reaktanların metal yüzeyine difüzyon hızını azaltarak ve metal yüzeyinin elektrik direncini azaltarak korozyon oluşumunu yavaşlatmaktadır [16, 31].

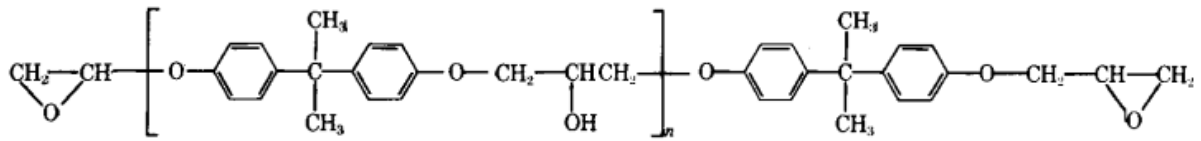
1.3.5. Yüzey Kaplama

Yüzey kaplama sistemleri; organik[32], inorganik[33] ve metalik[34] kaplamalar olarak sınıflandırılmaktadır. Her bir tür kaplama, belirgin özelliklere, mekanizmalara ve belirli korozyon koruma mekanizması için avantajlara sahiptir. İnorganik kaplamalar (seramik kaplamalar vb.) yüksek sıcaklık dayanımına sahiptirler. Bu kaplamalar genellikle oksitler veya nitritler gibi seramiklerden oluşmaktadır. İnorganik kaplamalar, kimyasal kararlılıkları ve korozyon etkenlerine karşı bariyer görevi gören stabil oksit tabakalarını oluşturma yetenekleri sayesinde koruma sağlamaktadır. Metalik kaplamalar, donör veya bariyer mekanizmaları aracılığıyla koruma sağlamaktadır. Ayrıca bariyer metalik kaplamalar, yüzey ile korozyon etkenleri arasında fiziksel bir bariyer oluşturmaktadır. Bu kaplamalar genellikle paslanmaz çelik veya nikel alaşımları gibi metallere oluşur ve korozyon hızını azaltarak korozyon etkenlerinin taşınmasını engellemektedir. Organik kaplamalar, genellikle reçineler, pigmentler ve katkı maddelerinden oluşan korozyon önleyici kaplama türüdür. Organik kaplamalar, yüzeyin üzerine bir film oluşturarak korozyon etkenlerine karşı fiziksel bir bariyer sağlamaktadır. Organik kaplamalar arasında, yüksek mekanik dayanım, iyi adhezyon dayanımı ve üstün kimyasal direnç özelliklerine sahip olan solvent bazlı epoksi reçineler geniş bir talep görmektedir ve bu nedenle önem arz etmektedir [35, 36]. Epiklorohidrin (ECH) ve difenilolpropan (bisfenol-A) bazlı epoksi reçineler, en yaygın kullanılan epoksi reçineler arasında yer almaktadır. Epoksi reçineler, genellikle bir veya daha fazla epoksi grubu (oksiran halkası) içeren polimerler olup, bu epoksi grupları reçine molekülünde çapraz bağlar oluşturarak ağ yapısını sağlamlaştırmaktadır. Ayrıca, epoksi reçine sisteminde bir sertleştirici bulunur; bu sertleştirici, epoksi reçine ile reaksiyona girerek polimerleşme sürecini başlatır. Genellikle poliaminler bu amaçla kullanılmakta olup, poliaminler epoksi gruplarının halka açma reaksiyonu yoluyla açılmasını sağlar ve bu süreç, reçine moleküllerinin zincir uzunluğunu artırarak ağ yapısını oluşturur [37, 38, 39].

Ancak, epoksi reçinelerin doğasındaki kırılganlık ve yorgunluk çatlaklarına karşı zayıf dirençleri, uygulama sürecinde mikroporlar ve mikroçatlakların oluşmasına neden olabilir. Bu durum, kaplama bütünlüğünün bozulmasına, oksijen, su ve iyonlar gibi korozif maddelerin reçineye difüzyonuna ve dolayısıyla metal yüzeyde korozyon oluşumuna yol açabilir. Ayrıca, kaplamanın yapışma kaybını ve şişmesini hızlandırabilir. Bu dezavantajları önlemek amacıyla hem aktif hem de pasif korumanın bir arada kullanıldığı yeni yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir [40, 41].

Epoksi reçinelerin korozyon direncini artırmak için çeşitli dolgu maddeleri kullanılabilir. Bu dolgu maddeleri arasında organo-silikon bileşenler, grafen bazlı nanopartiküller ve modifiye edilmiş poliakrilatlar gibi kimyasal ve fiziksel özellikleri değişken maddeler bulunmaktadır. Bu tür dolgular, epoksi reçinelerin korozyon direncini artırmada etkili olabilir. Ancak, fonksiyonel dolgu maddelerinin aşırı eklenmesi, epoksi reçinelerin matrisinin ağ yapısına zarar verebilmesi ile reçinenin mekanik özelliklerini olumsuz etkileyebilmektedir. Özellikle matrisin ağ yapısındaki bozulmalar, epoksi reçinelerin dayanıklılığını ve performansını düşürebilir. Dolayısıyla, dolgu maddelerinin seçimi ve oranları belirlenirken bu potansiyel olumsuz etkiler dikkate alınmalıdır [42, 43].

Ayrıca, kaplamaların ömrünü uzatmak ve korozyon direncini artırmak amacıyla kaplamalara korozyon inhibitörleri eklenebilmektedir. Korozyon inhibitörleri, organik veya inorganik dolgulara enkapsüle edilerek malzemenin inhibitörün erken salımını engelleyebilir ve bu sayede anti-korozif özelliklerini artırabilmektedir. Gözenekli inorganik nanopartiküller, geçiş metal oksitleri ve polimer nano/mikro kapsüller gibi çeşitli malzemeler, korozyon inhibitörleri için taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Korozyonu önlemek amacıyla kromatlar, fosfatlar, vanadatlar, molibdatlar, lityum tuzları ve seryum bileşenleri gibi inorganik ve genellikle S, N, O elementlerini içeren organik korozyon inhibitörleri (örneğin, 1H-benzo-triazol, salisilaldehit, 1H-benzoimidazol, 2-merkaptobenzoimidazol) kullanılmaktadır. Geleneksel korozyon inhibitörleri metal korozyonunu önlemede etkili olmakla birlikte hem insan sağlığı hem de çevre açısından potansiyel tehlike oluşturabilmektedirler[41, 42, 44, 45].

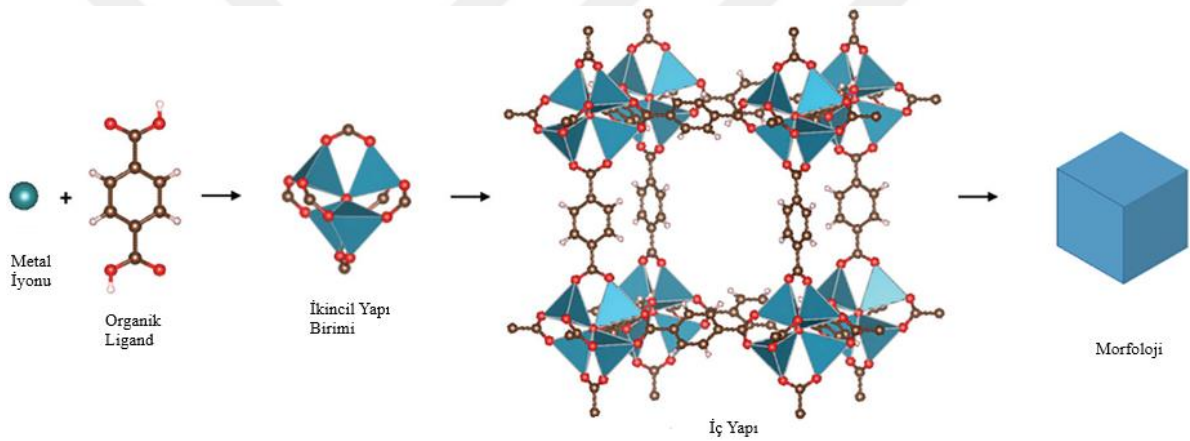


Şekil 11. Epoksi reçinenin kimyasal yapısı [17]

Gözenekli inorganik nanopartiküller, geçiş metal oksitleri, polimer nano/mikro kapsüller ve nanotüpler gibi birçok malzeme korozyon inhibitörleri için taşıyıcı olarak kullanılmıştır. Metal-organik kafes (Metal Organic Framework, MOF) bileşenleri, geniş yüzey alanı ve gözenekli yapıları nedeniyle yüzey kaplama sistemleri için önemlidir. Epoksi reçinelerde MOF'ların kullanımı, reçinelerin korozyon direncini ve genel performansını artırmak için potansiyel bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. MOF'lar, epoksi reçine matrisine eklendiğinde korozyon direncini artırabilir ve özgün fonksiyonel özellikler kazandırabilmektedir [31, 41, 44, 46].

Metal Organik Kafes Yapıları

Metal organik kafes yapılarına (Metal Organic Framework, MOF) literatürde 1990’larda rastlansa da koordinasyon yapıları olarak 1960’larda karşımıza çıkmaktadırlar. İnorganik ve organik birimlerden oluşan MOF’ların inorganik birimleri metal iyonları ve/veya kümelerinden oluşurken organik birimleri ise organik bağlayıcılar (ligand) oluşturmaktadır[47]. MOF’lar, metal iyonlarının veya kümelerinin organik ligandlarla koordinasyon bağıyla yoluyla bir araya gelerek oluşturduğu bir, iki veya üç boyutlu kristal yapılardır. MOF’larda organik ligandlar metal-oksijen-karbon kümeleri ile bağlanmaktadır. Bu metal -oksijen-karbon kümelerine ikincil yapı birimleri (İYB) denir. İYB’ler MOF yapısı içerisinde tekrarlanan temel yapı birimlerini oluşturmakta ve yapı bütünlüğünü sağlamaktadır [48].



Şekil 12. MOF bileşiğinin yapısı [48]

Metal atomlar, MOF’ların yapısındaki önemli bir bileşendir. Metal merkezleri, koordinasyon bağları aracılığıyla ligandlarla etkileşime girerek ağ yapılarını oluştururlar. Metal iyonu olarak genellikle geçiş metalleri (bakır, çinko, demir, kobalt vb.) veya toprak metalleri (magnezyum, kalsiyum vb.) kullanılmaktadır. Geçiş metallerinin d-orbitali sayesinde koordinasyon bağ oluşumu kolay gerçekleşir. Bu metallerin farklı oksidasyon durumları ve koordinasyon kapasiteleri, MOF’ların kimyasal stabilitesini, gözenek boyutlarını ve işlevselliğini etkilemektedir.

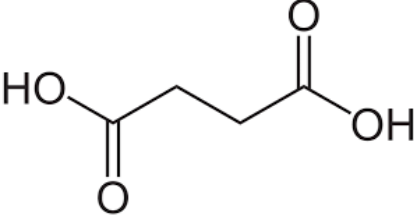
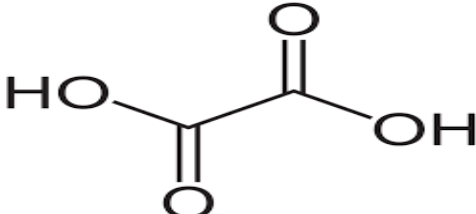
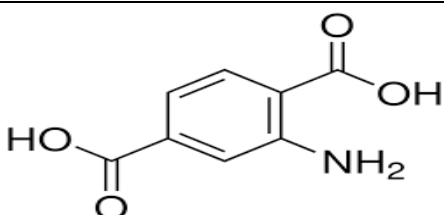
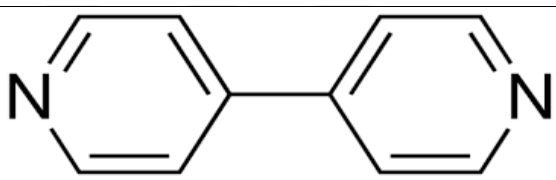
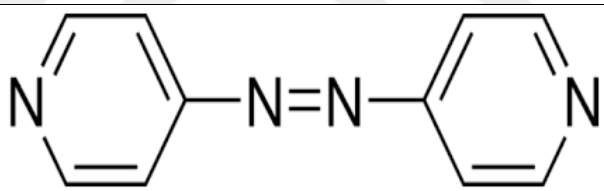
Metal seçiminin yanı sıra kullanılacak ligand da önemlidir. Ligand seçim kriterleri ise, metal merkezinin etrafında stabil bir yapı oluşturmak için kritik öneme sahiptir. Ligandların boyutu ve elektron bağlama kapasitesi, MOF’ların geometrik düzenini ve bağlanma kuvvetlerini doğrudan etkiler. Bu nedenle uygun ligand seçimi, istenilen özelliklere sahip MOF’ların tasarımında temel bir adımdır. Ligandlar, ayrıca metal merkezlerinin kimyasal reaktivitesini ve

MOF'ların çeşitli uygulamalarda performansını etkileyebilir. MOF sentezinde kullanılan organik ligandlar yapılarında genellikle karboksilat, amin, nitril, sülfonat gibi koordinasyon bağları oluşturabilen fonksiyonel gruba sahiptirler. Genel olarak rijit ve esnek olmak üzere ikiye ayrılırlar. Rijit ligandlar (tereftalik asit, 1,3,5-Benzentrikarboksilik asit, 4,4'-bipiridin vb.), iyi stabilite ve metallerle kolay koordinasyon sağlarlar. Esnek ligandlar (1,4-sikloheksandikarboksilik asit, 4,4'-azobis (4-siyanopentaoik asit), 2,5-furandikarboksilik asit vb.) yapılarında karbon, oksijen ve azot atomlarının dışında en az bir tane sp^3 hibrit atomu içermektedirler. Bu atom sayesinde yapının, dezenformasyona uğramadan serbest şekilde hareket edebilmektedir [49, 50].

Koordinasyon bağı, metal atomlarının veya iyonlarının ligandlar ile oluşturduğu kimyasal bağları ifade eder. Bu bağlar, metal merkezinin çevresinde bir yapısal düzen oluşturur. Metal iyonları, genellikle d-orbital katkılı σ ve π bağları ile ligandlarla etkileşime girerek koordine olurlar. Koordinasyon bağlarının yapısı, metal merkezinin çevresindeki ligandların türüne ve sayısına bağlı olarak değişir ve bu yapı, metalin kimyasal reaktivitesini, MOF'ların fiziksel özelliklerini belirler. Bu bağların geometrik yapısı, metal merkezinin çevresindeki ligandların düzenlenişine göre belirlenir ve çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Örneğin, düzlem kare geometri, dört ligandın metal merkezinin etrafında bir düzlemde bir araya gelmesini ifade eder ve bu yapı genellikle d^8 elektron konfigürasyonuna sahip metallerde görülür. Tetrahedral geometri ise dört ligandın metal merkezinin etrafında bir tetrahedron şeklinde bir araya gelmesi ile oluşur [51, 52].

Tablo 1.MOF sentezinde yaygın kullanılan bazı ligandların kimyasal yapıları [49]

Ligand Kimyasal Adı	Ligand Kimyasal Yapısı
Tereftalik Asit	
Trimesik Asit	

Süksinik Asit	
Oksalik Asit	
2-Amino Tereftalik Asit	
4,4-Dipiridil	
4,4'-Azo-Dipiridin	

Tablo 2.Örnek MOF isimleri ve bileşenleri [40]

Adı	Formül	Açılımı
MOF-5	$C_{24}H_{12}O_{13}Zn_4$	Metal-Organic Frameworks
MOF-101	$Cu_2(BDC-Br)_2(H_2O)_2$	
MOF-177	$Zn_4O(BTB)_2$	
MOF-235	$[Fe_3O(BDC)_3(DMF)_3][FeCl_4] \cdot (DMF)_3$	
UiO-66	$Zr_6O_6(BDC)_6$	Universitetet i Oslo
UiO-67	$Zr_6O_6(BPDC)_6$	
UiO-68	$Zr_6O_6(TPDC)_6$	
ZIF-8	$Zn(MIM)_2$	Zeolite Imidazole Framework
ZIF-90	$Zn(FIM)_2$	
MIL-53	$Al(OH)(BDC)$	Materials of Institut Lavoisier
MIL-101	$Cr_3O(H_2O)_2F_3(BDC)_3 \cdot nH_2O$	

Zirkonyum, yüksek değeriği sayesinde karboksilat ligandlarıyla sağlam etkileşimler kurarak stabil yapıda MOF'lar sentezlenebilmektedir. Bu özellik, zirkonyum metali içeren MOF'ların geniş bir uygulama yelpazesi için uygun hale gelmesini sağlamaktadır. Zirkonyum bazlı MOF'ların en bilinen serilerinden biri UiO serisidir. UiO serisi, 2008 yılında Oslo Üniversitesinden (Universitetet i Oslo, UiO) tanımlanmıştır ve zirkonyum metal merkezleri ile tereftalik asidin kombinasyonunu içerir. UiO serisi MOF'lar, yüksek yüzey alanları ve mükemmel termal stabiliteleri ile bilinir. Bu yapılar, zirkonyumun yüksek değeriği sayesinde metal-ligand etkileşimleri sağlamdır. Ancak, UiO serisi MOF'ların asidik ve alkali koşullarda stabil değildirler. Bu MOF'lar, asidik veya alkali ortamlarda yapılarında bozulma gösterir ve bu durum, zirkonyum iyonları ile organik ligandların önemli ölçüde salımına neden olur. Zirkonyum bazlı MOF'lar gaz depolama ve ayrıştırma, kataliz ve çevresel uygulamalar gibi alanlarda geniş bir kullanım potansiyeline sahiptirler. Yüksek yüzey alanları, büyük miktarda molekül adsorpsiyonuna olanak tanır ve gözenekli yapılar, seçici adsorpsiyon ve moleküller arası etkileşimlerde yüksek performans sağlar[54, 55, 56].

Çinko metali içeren MOF'lar, düşük toksisite ve geniş uygulama yelpazesi gibi avantajlar sunan malzemelerdir. Çinko, geçiş metallerinin genellikle yüksek toksisiteye sahip olmasından farklı olarak düşük toksisite özelliği nedeniyle sağlık alanında tercih edilir. Çinko içeren MOF'lar arasında IRMOF (Isorecticular MOF) ve ZIF (Zeolitic Imidazole Framework) serileri öne çıkmaktadır [57].

IRMOF serisi, çinko metal merkezleri ve çeşitli organik ligandlar kullanılarak sentezlenen MOF'ları içerir. Serinin ilk örneği olan IRMOF-1, çinko ve tereftalik asidin kombinasyonunu içerir. IRMOF-1, gözenek yapısı ve geniş yüzey alanı ile bilinir. Bu yapılar, geniş bir adsorpsiyon kapasitesi sağlar. Tereftalik asidin yapıda rijit bir rol oynaması, IRMOF'ların yüksek stabiliteye sahip olmalarını sağlar. Genellikle, yüksek yüzey alanları (yaklaşık 1000 m²/g) ve gözenekli yapılarından dolayı gaz depolama, ayrıştırma ve kataliz gibi uygulamalarda kullanılırlar. ZIF serisi, imidazol yapılarına sahip çinko MOF'ları içerir ve bu yapılar kimyasal açıdan stabildir. ZIF-8, bu serinin bilinen örneklerinden biridir ve çinko metal merkezleri ile 2-methylimidazole ligandlarını içerir. ZIF-8'in yapısı, zeolitler ile benzerlik gösterir ancak daha stabildir. ZIF'lerin gözenekli yapısı, gaz ayrıştırma ve depolama, su arıtma ve kataliz gibi uygulamalarda yüksek performans göstermelerine yardımcı olur [58, 59].

MOF'ların adlandırılması ve sınıflandırılması, genellikle yapı özelliklerine, sentez yöntemlerine veya keşfedildikleri kuruma atıfta bulunur. Örneğin, UiO serisi adını Oslo Üniversitesi'nden alır. Bu adlandırmalar, MOF'ların sentezinde kullanılan metal ve ligand kombinasyonlarını yansıtır. MOF-5 gibi diğer yapılar, bu numaralandırma sistemleriyle tanımlanır ve bu yapılar, çinko ve tereftalik asidi içerir [60, 61, 62].

Tablo 3. Literatürde yaygın olarak yer alan MOF'ların listesi [63, 64, 65]

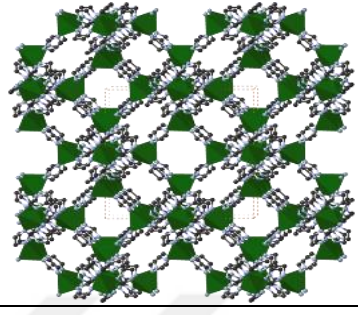
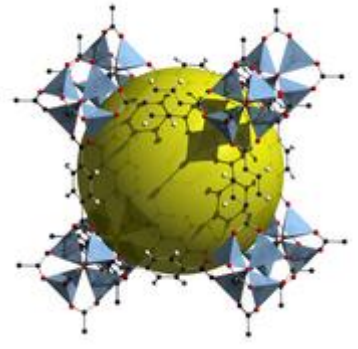
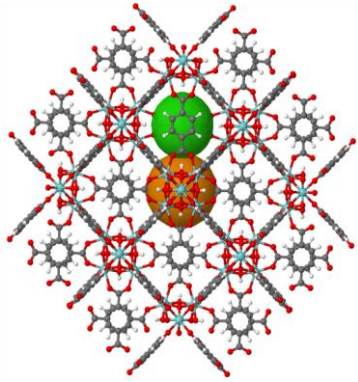
Kullanılan Metal	Ligand	MOF Adı
Çinko (Zn)	1,4-Benzen Dikarboksilik asit (Tereftalik Asit)	MOF-5
	2-Metilimidazol	ZIF-8
Zirkonyum (Zr)	1,4-Benzen Dikarboksilik asit	UiO-66
	2-Amino tereftalik asit	UiO-66-NH ₂
Demir (Fe)	1,4-Benzen dikarboksilik asit	MIL-100
	Piridin-2,4-dikarboksilik asit	MIL-101
Bakır (Cu)	1,4-Benzen dikarboksilik asit	HKUST-1

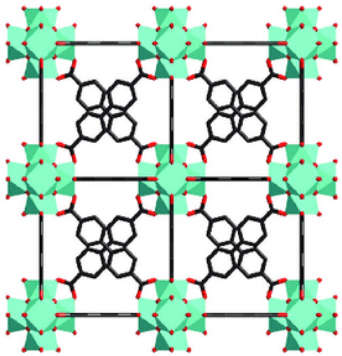
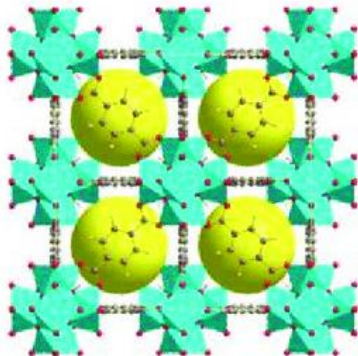
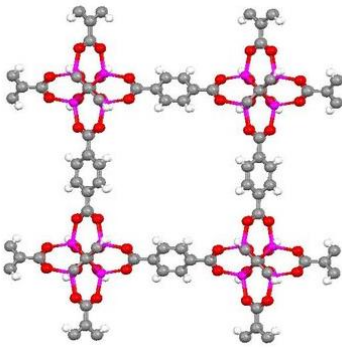
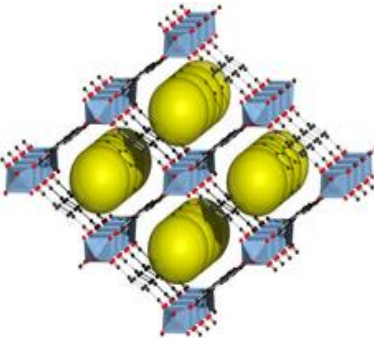
	2-Amino tereftalik asit	Cu-BTC-NH ₂
--	-------------------------	------------------------

Ayrıca MOF sentezinde birden fazla metal de içerebilir. Mono-metal MOF'lar, tek bir metal atomunu merkez olarak kullanırken, bimetal MOF'lar iki farklı metal merkezinin bir araya gelmesiyle sentezlenir. Bu yapıların sentezi, her iki metalin özelliklerinin birleşiminden faydalanarak, tek bir metalin sağlayabileceğinden daha iyi performans ve işlevsellik sunma amacı taşır. Bimetalik MOF'ların tasarımı ve sentezi, genellikle benzer yük değerlikleri ve elektronik konfigürasyonlara sahip iki metal iyonunun bir araya getirilmesiyle gerçekleştirilir. Bu yaklaşım, MOF yapısındaki metal merkezlerinin etkileşimlerini optimize ederek, malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirebilir. Bimetalik MOF'ların avantajları arasında, genişletilmiş gözenek yapısı ve geliştirilmiş katalitik özellikler bulunur. İki metalin kombinasyonu, MOF'ların termal ve kimyasal stabilitelerini artırabilir. Ayrıca, bimetalik MOF'lar, her iki metalin de katalitik özelliklerinden yararlanarak, çeşitli kimyasal reaksiyonlarda daha etkili katalizörler olarak kullanılabilir. Bu yapıların sentezinde, iki farklı metalin uygun oranlarda kullanılması ve sentez koşullarının kontrol edilmesi gerekmektedir [66, 67]. MOF üzerine MOF yapıları, bir MOF yapısının üzerine ikinci bir MOF yapısının sentezlenmesiyle oluşturulan hibrit malzemelerdir. Bu tür yapıların tasarımı, iki veya daha fazla farklı MOF tipinin bir araya getirilmesini içerir. MOF üzerine MOF sentezi, çekirdek-kabuk, merkez-kabuk, çekirdek-uydu, asimetric ve film üzerine film mimarileri gibi çeşitli yapılandırmalara olanak tanır. İlk olarak bir MOF yapısı (destekleyici MOF) sentezlenir, ardından bu yapının üzerine ikinci bir MOF yapısı (temel MOF) sentezlenir. Destekleyici MOF'un içeriği ve/veya özellikleri, temel MOF'tan farklı olmalıdır. Bu hibrit yapıların avantajları arasında artırılmış yüzey alanı, geliştirilen gözenek yapısı ve fonksiyonel çeşitlilik bulunur. MOF üzerine MOF sentezleri, MOF'ların içeriğini ve yapısal çeşitliliğini artırarak, daha etkili ve özelleştirilmiş malzemeler elde edilmesini sağlar. Örneğin, çekirdek-kabuk yapılar, bir MOF'un merkezinde bir başka MOF'un büyümesiyle oluşturulur ve bu yapılar, farklı katmanların kombinasyonu ile özelleştirilebilir. Bu tür yapılar, gaz ayrıştırma, kataliz ve enerji depolama gibi uygulamalarda üstün performans gösterebilir [51, 68, 69, 70]. MOF yapılarının sentezinde kullanılan yöntemler arasında solvotermal yöntem, mikrodalga destekli sentez ve mikro akış destekli sentez bulunur. Bu yöntemler, MOF'ların özelliklerini ve

yapılarını belirleyen önemli faktörlerdir. Sentez sürecinde kullanılan parametreler, örneğin sıcaklık, çözücü türü ve zaman, MOF'ların yapı ve performans özelliklerini etkiler[69, 71, 72].

Tablo 4. Literatürde yaygın rastlanan MOF'ların Geometrik Yapıları [53, 73]

MOF'un Adı	MOF'un Geometrik Yapısı
ZIF-8	
MOF-5	
UiO-66	

UiO-67	
UiO-66-NH₂	
IRMOF-1	
MIL-53	

Tablo 5. MOF'un tarihsel gelişimi [47, 55, 63, 64, 69, 74]

Yıl	Gelişme
1999	İlk MOF yapısı, Omar Yaghi ve arkadaşları tarafından üretilmiştir. Bu sentezde, Cu-3(btc)2 MOF üretilmiştir [48].
2000-2004	MOF'lar, gaz depolama/ayırma gibi alanlarda kullanımı araştırılmaya başlanmıştır. Özellikle doğal gaz ve hidrojen depolama potansiyelleri üzerine yapılan çalışmalar büyük ilgi görmüştür [49, 50].
2005	MOF-5, hidrojen depolama uygulamaları için önemli olduğu tespit edilmiştir. Bu, MOF'ların enerji depolama alanında potansiyellerini gösteren önemli bir gelişme olarak vurgulanmaktadır [49, 51].
2006	MOF üzerine MOF ve Bimetalik MOF sentezi ilk olarak Yaghi ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Bu çalışmalar, MOF'ların uygulama alanlarını genişletmek ve özelliklerini iyileştirmek için yapısal çeşitliliği artırılması hedeflenmiştir [52, 53].
2010	MOF'lar, gaz ayırma, katalizörler, ilaç transferi ve diğer birçok alan için potansiyel uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır [31, 32].
2010-2019	MOF'ların, korozyon önleyici kaplamalarda kullanımı araştırılmaya başlanmıştır. MOF'ların korozyon inhibisyonu sağlaması üzerine bu alandaki önem kazanmıştır [21, 54].
2020 ve sonrası	MOF'ların ticari üretimi ve endüstriyel uygulamaları üzerine araştırmalar artmıştır [55, 56, 57].

1.4. Sentez Yöntemleri

Metal organik kafeslerin kristalinitesi, gözenekliliği ve yüzey özellikleri; kullanılan metal-ligand oranı, ortam pH'ı, sıcaklık, reaksiyon süresi, çözücü türü ve miktarı gibi parametrelere bağlıdır. Yan ürün oluşumunu azaltmak ve istenen özelliklerde MOF sentezi için farklı sentez metotları geliştirilmiştir[84, 85].

1.4.1. Solvothermal Metodu ile Sentez

Solvothermal sentez, MOF'ların sentezinde en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde, metal tuzları ve organik ligandlar, belli sıcaklık ve basınç altında bir çözücü içerisinde reaksiyona girerler. Bu süreç, metal tuzları ve organik ligandların çözücü içinde çözülmesiyle başlar ve çözeltinin kontrollü ısıtılması ile devam eder. Sentez için seçilen çözücü (N,N-Dimetilformamid, etanol, metanol, dimetil sülfoksit, vb. organik çözücüler) , metal tuzları ve organik ligandları çözebilmelidir. Metal tuzları ve organik ligandlar belirli oranlarda çözücüye eklenir ve homojen bir çözelti elde edilir. Sıcaklık ve basınç, metal ve organik ligandların reaksiyona girerek MOF yapısının oluşumunu teşvik eder. Çözücü olarak organik çözücü yerine su kullanıldığı durumlarda metot hidrotermal olarak adlandırılmaktadır [86, 87].

Solvothermal sentez metoduna göre basınçlı kaplarda sentezlenen MOF yapılar genel olarak yüksek yüzey alanına, gözenekliliğe ve kristaliniteye sahiptirler. Diğer sentez metotlarına

kıyasla daha saf yapılar sentezlene bilse de yüksek basınç ve uzun reaksiyon süreleri bu metodun dezavantajları arasındadır [88].

1.4.2. Mikro-Dalga Destekli Sentez Metodu

Mikro dalga destekli sentez, mikro dalgaların kullanıldığı bir yöntemdir. Bu yöntem nano boyutta kristal yapıya sahip MOF'lar kısa sürede oluşmaktadır. Nano partiküllerin şekli ve boyutu bu yöntemle uygun şekilde kontrol edilebilmektedir. Uygun frekansın uygulanmasıyla, moleküller arasında çarpışmalar meydana gelir ve bu da sistemin kinetik enerjisinin, yani sıcaklığının artmasına neden olmaktadır. Bu sayede MOF'ların sentezi gerçekleşmektedir. Ancak, bu yöntemde kullanılan mikro dalga reaktörler yüksek maliyetli olabilir ve mikro dalga radyasyonunun çözelti içerisinde homojen uygulanamaması yapı bozukluğuna neden olabilmektedir[89].

1.4.3. Sonokimyasal Sentez Metodu

Bu sentez yönteminde, moleküllere güçlü ses dalgaları (20 kHz-10 MHz) uygulanmasıyla kimyasal reaksiyon oluşumu sağlanmaktadır. MOF'ların sentezi bu yöntemle kısa sürede ve yüksek verimle gerçekleşmektedir. Büyük ölçekli üretim süreçlerinde, bu yöntem zorluklar yaratabilir ve bu da verimliliği etkileyebilir. Her zaman homojen bir enerji dağılımı sağlamak zor olabilir, bu da MOF'ların bazı bölgelerde farklı özellikler göstermesine neden olabilir [90, 91].

1.4.4. Mikro Emülsiyon Sentez Metodu

Mikro emülsiyon sentezi, su ve yağ fazları arasında oluşturulan stabil emülsiyonlar içinde MOF sentezinin gerçekleştirilmesi prensibine dayanmaktadır. Bu yöntem, partikül boyutunun ve morfolojisinin hassas bir şekilde kontrol edilmesine olanak tanımaktadır. Mikro emülsiyonlar, MOF'ların nano-boyutlarda sentezlenmesini sağlamaktadır. Ancak, emülsiyonların stabilitesinin sağlanması, bu yöntemin uygulanabilirliğini sınırlandırmaktadır[44, 92].

1.4.5. Mekanokimyasal

Mekanik kimya terimi, reaktantlara mekanik enerji uygulandığında meydana gelen bir reaksiyonu tanımlamaktadır. Mekanik kuvvetler, fiziksel ve kimyasal reaksiyonları oluşturabilmektedir. Bu sentezde uygulanan mekanik kuvvet, molekül içi bağların kopmasına ve ardından kimyasal reaksiyonların oluşmasına neden olmaktadır. Mekanokimyasal sentez ile

MOF sentezi sırasında reaktanlar organik çözücü olmadan veya az miktarda kullanılarak ısıtılmaları sağlandıktan sonra üzerlerine uygulanan mekanik kuvvetler ile çözünürlüklerinden bağımsız olarak reaksiyona girmektedirler. Diğer metotlara kıyasla bu yöntemde sentezin verimliliği daha düşük olabilmekte ve bazı durumlarda homojen olmayan yapılar elde edilmektedir [93].

1.4.6. Mikro-Akış Destekli Sentez Metodu

Mikro akış destekli sentez metoduna göre hazırlanan reaktan çözeltileri belirli çaptaki borulardan belirli akış hızında uygun sıcaklık ve sürede geçirilirken reaksiyon gerçekleşir. Borulara reaktan çözeltisi beslenirken çıkıştan sentezlenen ürünler alınır. Bu yöntemle, homojen ve kontrollü reaksiyon koşullarını sağlanarak, hızlı ve yüksek verimli üretim gerçekleştirilebilmektedir. Mikro akış sistemi istenen ürüne göre reaksiyon sürecinin optimize edilmesine ve reaksiyon koşullarının hassas bir şekilde kontrol edilmesine olanak tanırken, yüksek yatırım maliyeti ve sınırlı kapasite gibi dezavantajlara sahiptir [61].

Tablo 6. MOF sentez metotlarının karşılaştırılması[61, 94, 95]

Sentez Metodu	Avantaj	Dezavantaj
Solvotermal	Kristal yapının kontrolü mümkündür. Reaksiyon verimi yüksektir.	Organik çözücü kullanılmaktadır. Sentez süresi uzundur.
Hidrotermal	Çözücü olarak su kullanıldığından çevre dostudur.	Sentez süresi uzundur. Her metal bu sentez metoduna uygun değildir.
Sonokimyasal Destekli Sentez	Reaksiyon süresi kısadır. Çevre dostu bir yöntemdir.	MOF'u kristal yapıda sentezlemek zordur.
Mikro Dalga Destekli Sentez	Reaksiyon süresi kısadır. Partikül boyut dağılımı ayarlanabilmektedir.	Endüstriye uyarlaması zordur.
Mikro Akış Destekli Sentez	Endüstriyel üretime olanak sağlamaktadır. MOF bileşiğinin partikül boyutunun nano boyutta sentezini mümkün kılmaktadır.	Reaksiyonun optimum koşullarını ayarlamak zordur.
Mekanokimyasal	Çözücü kullanılmadığı için çevre dostudur.	MOF yapılarını kristal yapıda gerçekleştirmek zordur.
Mikro-Emülsiyon	Reaksiyon verimi yüksektir.	MOF'u kristal yapıda sentezlemek zordur.

1.5. Kullanım alanları

Metal organik kafes yapılar gözenekli yapısı, yüksek yüzey alanı, kolay modifiye edilebilirliği gibi özellikleri nedeniyle korozyon, gaz depolama, yakıt hücresi, ilaç depolama/taşıma ve sensör gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [96, 97].

1.5.1. İlaç Depolama ve Taşıma

MOF'lar gözenekli ve yüksek yüzey alanına sahip olduklarından, ilaç taşıma alanında kullanılmaktadır. MOF'ların gözenekli yapısı, ilaç moleküllerinin kontrollü bir şekilde

salınmasını sağlamaktadır. Bu, ilaçların zamanla ve istenilen hızda salımını mümkün kılmaktadır. Bu özellik, ilaçların tıbbi uygunluklarını artırabilir ve daha etkili tedavilerin önünü açabilir[48, 98].

1.5.2. Katalizör

MOF'ların katalitik özellikleri; metal merkezlerinin katalitik aktiviteleri, organik bağlayıcıların reaktantlar ile etkileşimleri ve MOF'ların gözenekli yapıları gibi üç temel faktörden kaynaklanmaktadır. Metal merkezleri, çeşitli oksidasyon durumlarında aktif katalizörler olarak işlev görebilmektedirler. Bu metal merkezleri, kimyasal reaksiyonların hızlandırılmasında ve yönlendirilmesinde önemlidir. Ligandlar, MOF'ların gözenekli yapısında reaktantların uygun şekilde dağılmasını sağlar ve metal merkezleriyle etkileşimde bulunarak reaksiyon koşullarını optimize edebilirler. Ayrıca, MOF'ların gözenekleri, reaktantların MOF'un aktif bölgelerine etkili bir şekilde ulaşmasını sağlayarak reaksiyon verimliliğinin artmasına destek sağlayabilmektedirler [99, 100, 101].

1.5.3. Su Arıtımında Kullanımları

MOF'lar, su arıtımında oldukça etkili ve yenilikçi çözümler sunan malzemelerdir. MOF'ların gözenekleri, su içerisindeki kirleticilerin etkili bir şekilde adsorbe edilmesine olanak tanır. MOF'lar, suyun içindeki ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili bir araç olarak öne çıkmaktadırlar. Özellikle kurşun (Pb), cıva (Hg), kadmiyum (Cd) ve arsenik (As) gibi toksik metallerin su ortamlarından uzaklaştırılması, MOF'ların yüksek kapasiteli adsorpsiyon özellikleri sayesinde mümkün olabilmektedirler. Ayarlanabilir yüzey fonksiyonellikleri, gözenek yapıları ve geniş yüzey alanları gibi üstün özellikleri sayesinde, su kaynaklarında bulunan toksik metallerin yanı sıra. Organik kirleticiler de MOF'lar tarafından etkili bir şekilde uzaklaştırılabilmektedirler [102, 103].

1.5.4. Yakıt Hücresi

MOF'lar, yakıt hücrelerinin performansını artırmak amacıyla geniş bir potansiyel sunar. MOF'ların gözenekli yapısı, reaktif gazların yüksek verimlilikle adsorbe edilmesini sağlar. Bu özellik, MOF'ların yakıt hücrelerinde katalizör olarak etkinliğini artırabilir. Yakıt hücrelerinde MOF'lar hem anotta hem de katotta kullanılabilirler. Anot tarafında, MOF'lar genellikle hidrojen gibi yakıt moleküllerinin oksidasyonunu katalize ederken, katot tarafında oksijenin indirgenmesini sağlar. MOF'ların metal merkezleri, bu oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları için uygun bir ortam sağlar, bu da MOF'ların katalitik aktivitelerini artırır. Yüksek yüzey

alanları ve gözenekli yapılar, bu süreçlerin verimliliğini yükselterek yakıt hücresinin genel performansını iyileştirebilir [104, 105].

1.5.5. Gaz Ayırma ve Depolama

MOF'ların gaz ayırma ve depolama işlemlerindeki etkisi, yapılarının gözenek boyutları ve hedef gazlara olan afinitelerine dayanmaktadır. Kalıcı gözenekliliğe sahip MOF'lar, farklı gazların denge adsorpsiyon izotermelerini toplama yeteneğine sahiptir, bu da gaz seçiciliğini belirlemeye yardımcı olur. MOF'lar, gazların bağlanma ve difüzyon hızlarına duyarlılık gösterdiğinden, gaz ayırma işlemlerinde etkin bir şekilde kullanılabilirler. Özellikle karbon dioksit (CO₂) ve metan (CH₄) gibi gazların ayrıştırılması MOF'lar sayesinde gerçekleştirilebilir. Bu malzemeler, belirli gaz moleküllerinin gözeneklerine sızmasını sağlayarak diğerlerinden ayrılmasına olanak tanır. Karbon dioksit depolama gibi çevresel uygulamalarda MOF'lar etkili bir rol oynayarak sera gazlarının azaltılmasına katkıda bulunabilirler. Ayrıca, MOF'lar yüksek kapasitelerde gaz depolama yetenekleriyle de dikkat çekerler. Özellikle hidrojen (H₂) ve metan gibi gazların depolanmasında MOF'lar, yüksek kapasitelerinden dolayı kullanılabilir. Bu, MOF'ların hava kirliliğini azaltma ve zararlı gazları uzaklaştırma gibi endüstriyel uygulamalarda potansiyelini artırır [106, 107, 108, 109].

1.5.6. Sensör Olarak Kullanımı

MOF'ların sensör uygulamalarındaki kullanımı, hedef analitleri adsorbe ederek analitlerin MOF yapısı içerisinde birikmesini sağlar. Analitin MOF ile etkileşimi, fiziksel veya kimyasal değişimlere neden olur ve bu değişimler sensör sinyallerinin ölçülmesini mümkün kılar. Bu malzemelerin yüksek yüzey alanları ve gözenekli yapıları, sensör performansını artıran önemli avantajlardır. Ancak, MOF'ların çevresel koşullara, özellikle yüksek nem ve sıcaklık gibi etmenlere karşı stabiliteleri sınırlı olabilir. Bu durum, sensörlerin uzun süreli kullanımını etkileyebilir ve performanslarını sınırlayabilir [110, 111].

1.5.7. Korozyon Önleyici/Yavaşlatan Yüzey Kaplama

MOF yapıları, korozyon önleyici kaplamalarda çeşitli şekillerde kullanılabilir. İlk olarak, MOF pasif nano dolgu malzemesi olarak, kompozit kaplamaların gözenekliliğini azaltabilir ve klorür anyonları, oksijen ve suyun metal yüzeye difüzyonunu engelleyebilir. MOF aktif nano dolgu olarak ise dış etkenlere (örneğin pH) yanıt olarak kontrol edilebilir salım özelliğine sahiptir. Kaplamadaki kusurlarda korozyon meydana geldiğinde, bu nano dolgular dış uyaranlara yanıt

vererek korozyon inhibitörlerini salabilir ve metal alt tabakanın hasar görmesini önleyebilir. MOF'lar fonksiyonel gruplara ve ayarlanabilir morfolojiye sahip olduğundan, metal yüzeyine kaplama malzemesi olarak doğrudan uygulanabilir. Ayrıca MOF'ların sentezinde kullanılan bazı organik bağlayıcıların (örneğin pirimidin) yapıları dolayısıyla korozyon inhibitörü olarak da işlev görebilir [112].

2. LİTERATÜR ÖZETİ

MOF'lar, doğrudan metal yüzeylere kaplama malzemesi olarak uygulanabilir. MOF'ların yüksek yüzey alanları ve gözenekleri, metal yüzeylerde etkili bir kaplama oluşturur [95]. MOF kaplamaları, metal yüzey ile çevresel etmenler arasında fiziksel bir bariyer oluşturur, bu da korozyonun önlenmesine yardımcı olur. Korozyon, metal yüzeyin üzerindeki kaplamada bulunan kusurlarda ve gözeneklerde hızlı şekilde gerçekleşebilmektedir [113]. MOF'lar, mevcut kaplama sistemleri ile kullanılarak korozyon önleyici etkilerinin artırılması mümkündür. MOF'lar, kaplama malzemeleri ile kompozit kaplamalar halinde kullanılabilir, bu da hem kaplamaların koruyucu özelliklerini hem de MOF'ların yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapılarının avantajlarını birleştirir. MOF'lar, kaplama sistemlerinde korozyon önleyici aktif bileşenlerin düzenli bir şekilde salınmasını sağlayabilir ve bu da kaplamaların uzun ömürlülüğünü ve etkinliğini artırabilir [114]. Ayrıca MOF'lar doğrudan korozyon inhibitörü olarak kullanılabilecekleri gibi, korozyon inhibitörünü kapsüllemek amacıyla da kullanılabilmektedir. Kaplamanın zarar görmesi durumunda (örneğin çatlak oluşumu), çevresel uyarıcı faktörlere (pH, radyasyon ve sıcaklık değişiklikleri gibi) tepki vererek korozyon inhibitörlerinin kontrollü salınımı sağlayabilmektedirler. Bu şekilde, korozyonu geciktirerek, yavaşlatabilmektedirler [115].

Zhang ve ark.[116] yaptıkları bir çalışmada ZIF-90 (metal: çinko, organik ligand: 2-metilimidazol) içeren kaplamayı Zn-Al metal alaşımı yüzeyine uygulamışlardır. Kaplamanın hidrofobik özellikte olduğunu (kaplamanın temas açısı 112.4°, kaplamasız Zn-Al'ın temas açısı ise 71.1°) ve bu sayede yüzeyde su itici özellik gösterip, korozyonu yavaşlattığını belirtmişlerdir.

Zare ve ark. [117] Bakır (Cu) ve Nikel (Ni) bimetal MOF akıllı nano-taşıyıcı malzemeler sentezlemişlerdir. Malzemelerin asidik ve bazik ortamlarda paslanmaz çelik yüzeyinde korozyon inhibitörü olarak salınımı araştırmışlardır. Cu-Ni MOF, 3-amino-1H-1,2,4-triazole (3-AT) inhibitörünü yüklemek için bir nano taşıyıcı olarak kullanmışlar ve %20,8 oranında

verim elde etmişlerdir. 3-AT@Cu-Ni MOF kaplama örneğinin, %3,5 NaCl çözeltisinde 7 gün boyunca stabil kaldığını ve paslanmaya karşı çelik yüzeyini büyük oranda koruyup, inhibitör tüketimini dört kat kadar azalttığını bulmuşlardır.

R. Majidi ve ark.[117] sentezledikleri Cu-MOF ve Ni-MOF yapılarını epoksi reçine (EP) içerisine ekleyerek korozyon dayanımına etkilerini araştırmışlardır. Tuz spreyi testinde, saf EP'ye kıyasla Cu-MOF/EP ve Ni-MOF/EP, nanopartiküllerin aktif inhibitör olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Ayrıca elektro empedans spektroskopisi (EIS) sonuçlarında, Cu-MOF/EP ve Ni-MOF/EP'nin korozyon direncine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Hazırladıkları kaplamaları metal yüzeye uygulayıp, %3.5 NaCl çözeltisine dokuz hafta boyunca daldırdıktan sonra, Cu-MOF/EP ve Ni-MOF/EP'nin $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ değerleri, saf EP'ye kıyasla yaklaşık dört kat daha büyük olduğunu tespit etmişlerdir. Bu bulgular ışığında Cu-MOF ve Ni-MOF nano-dolgu malzemelerin epoksi kaplamalara eklenmesinin uzun süreli korozyon önlemede etkili olduğu sonucuna varmışlardır.

M. Ramezanzadeh ve ark. [118] tarafından yapılan çalışmada UiO-66 nano-partiküllerin epoksi reçinenin mekanik ve termal özellikleri üzerindeki etkisini değerlendirmişlerdir. Epoksi reçinelere katılan UiO-66 nano-partiküller ile epoksi reçine arasındaki arayüzey kompozit üzerine uygulanan yükü iten alanlar oluşturduğunu, bu durum da çatlak büyümesini engelleyerek kompozit içindeki gerilim etkisini azalttığını vurgulamışlardır. Ağırlıkça %1,2 UiO-66 ilavesi ile maksimum çekme dayanımı elde etmişlerdir. Ayrıca, sırasıyla ağırlıkça %1,2 ve %0,8 UiO-66 ilavesi ile epoksi kaplamanın çapraz bağlanma yoğunluğunu arttırdığını da belirtmişlerdir.

S.M. Lashgari ve ark. [119] ZIF-67 (metal: kobalt, organik ligand: 2-metilimidazol) nano partikülleri sentezlemişlerdir ve ardından trietoksisilan (APS) ile modifiye etmişlerdir. Epoksi kaplamaya, ZIF-67 ve ZIF-67@APS'nin eklenmesiyle, bariyer/aktif inhibisyon özelliği kazandığını raporlamışlardır. Böylece, epoksi/ZIF-67 ve epoksi/ZIF-67@APS örneklerinin 50 gün boyunca %3.5 NaCl çözeltisine daldırma sonrası EIS analizi ile R_c (korozyon hızı) değerinin yaklaşık olarak sırasıyla $3,49 \times 10^{10}$ 'dan $2,47 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'ye, ve $8,16 \times 10^{10}$ 'dan $5,78 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'ye düştüğünü raporlamışlardır. Bu değer saf epoksi kaplama örneği için $1,69 \times 10^{10}$ 'dan $7,35 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'ye değerine düşmüştür. ZIF-67'nin APS ile modifikasyonunun, kaplama içindeki partiküllerin dağılmasını iyileştirdiği ve su emilimini azalttığı görülmektedir. Bu iki nanopartikül arasında, ZIF-67@APS nanopartiküllerin kaplamaya anti-korozyon özellikleri sağlamada en iyi performansa sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

J. Abdi ve ark. [120] UiO-66-NH₂/karbon nano-tüp (CNT) katkı malzemesi sentezleyerek, epoksi reçinede UiO-66-NH₂'nin CNT'nin dağılımını iyileştirdiklerini belirtmişlerdir. Bu nedenle, karbon nanotüplerin birbirleriyle etkileşiminden dolayı katkı maddeleri elektrolit difüzyonunu azalttığını tespit etmişlerdir. Ayrıca, kaplama hidrofilik özelliğe sahip olduğunu belirtmişlerdir. UiO-66 NH₂/epoksi örneğini %3,5 NaCl çözeltisinde 15 gün boyunca daldırmışlardır. UiO-66-NH₂/epoksi'nin, 30 günden sonra koruyuculuğunun azalmakta olduğunu tespit etmişlerdir.

Zorainy ve ark. [121] vanadyum MIL-47 (metal: titanyum, organik ligand: 1,2,3,4-butan tetrakarboksilat) yapılarını solvotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Sentezlenen MOF'un alüminyum metal alaşımının korozyona uğramasını önlemek için; termoset epoksi matrisi içinde homojen şekilde dağıtarak, bir kaplama sistemi hazırlamışlardır. Epoksi matrise ilave edilen MOF'ların (ağırlıkça %10) kaplamanın hidrofilikliğini arttırdığını ve bununla birlikte, metal yüzeyin ömrünü 3 katına kadar uzatmakta olduğunu tespit etmişlerdir. Hidrofilik kaplama, suyun yüzey üzerinde homojen bir şekilde yayılmasını sağlayarak yüzeyle olan etkileşimini optimize eder. Bu kaplama sayesinde su molekülleri, yüzeyde kalır ve su damlacıkları yerine ince bir film tabakası şeklinde kaplama yüzeyinin her noktasında eşit yayılır. EIS analiz sonuçlarına göre, MOF/epoksi kaplama, ilk üç hafta boyunca, saf epoksi ile aynı davranışı sergilediğini ancak, MIL-47 kristallerinin, difüzyona neden olan moleküllerle etkileşime girip, vanadat iyonlarını (V⁵⁺) serbest bırakarak ve ara koruyucu bir film oluşturduğunu raporlamışlardır. Bu sayede koruyucu filmin, korozyona karşı katodik koruma sağladığı kanısına varmışlardır.

Keshmiri ve ark. [122] çalışmalarında, çinko-fosfat içeren yeni bir yüzey kaplama sistemi hazırlamışlardır. Bu işlem, çelik yüzey üzerindeki ZIF-8'in korozyon koruyucu bir tabaka olarak çinko katyonları sağlamak için oda sıcaklığında uygulamışlardır. Çinko-fosfat içeren kaplamanın heterojen nükleasyonu için çinkodan yararlanmak üzere sodyum formiat kullanmışlardır. XPS analiziyle, çinko fosfat kaplaması tarafından sağlanan çinko katyonlarının üstünde büyüyen ZIF-8 kristalleri arasındaki kimyasal etkileşimini tespit etmişlerdir. FE-SEM görüntülerinde, ZIF-8 kristalleri metal yüzeyini tamamen kaplayarak, hidrofobik bir yüzey elde edildiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, hazırladıkları örneğin EIS ölçümlerinde, tuzlu çözeltiye 72 saat maruz kaldıktan sonra deney örnekleri arasında en iyi korozyon direncini gösterdiğini tespit etmişlerdir. 240 saatlik tuz püskürtme testinden sonra, ZIF-8 ince filminin daha az pas ve korozyon oluşumu ile anti-korozyon özellikte olduğunu tespit etmişlerdir. Bu ince filmin,

korozyon koruması için bir astar kat olarak uygulanabilecek umut verici bir anti-korozif kaplama olacağı kanısına varmışlardır.

Duan ve ark. [44] oda sıcaklığında ve mikro-emülsiyon yöntemiyle ZIF-8 sentezi gerçekleştirmişlerdir. ZIF-8'deki amin grupları, epoksi grubu ile reaksiyona girerek ZIF-8'in epoksi matrisi ile mükemmel bir uyum içinde olmasını sağladığı, bu bağlı olarak ZIF-8'in topaklanmasını önlediği ve epoksi reçinenin çapraz bağlanma yoğunluğunun daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Bu avantajlara dayanarak, ZIF-8'in eklenmesi mekanik performansları iyileştirip, saf epoksi kaplamaya göre, kaplamanın korozyon önleyici özelliğini önemli ölçüde artırdığı kanaatine varmışlardır.

M. Keramatinia ve ark. [123] yaptıkları bir çalışmada, Zr temelli UiO-66 yapılarını sentezlemiş daha sonra sentezlenen yapılara organik ve inorganik inhibitör yüklemesi yaparak epoksi reçinelerdeki korozyon önleyici/geciktirici etkisini incelemişlerdir. İnorganik inhibitör olarak $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılırken organik inhibitör olarak üzerlik tohumu ekstraktı kullanılmıştır (UIO-SP.Zn). Epoksireçineye UIO-66 ve UIO-SP.Zn MOF yapılarını ağırlıkça %0,2 oranında ilave etmişlerdir. . EIS verilerine göre, UIO-SP.Zn'nin aktif inhibisyonunu ve kaplamanın koruyuculuğunun %87 inhibisyon verimliliğinde olduğunu tespit etmişlerdir. Sentezlenen yapıların epoksi kaplamalarda kullanılabilecek pH duyarlı ve çift aktif bariyer koruması sağlayabileceği kanısına varmışlardır.

Metal organik kafes yapıların anti-korozif özelliklerinin araştırıldığı literatür çalışmaları incelendiğinde dört ana strateji üzerinde durulmuştur. İlk strateji olarak MOF'lar doğrudan korozyon inhibitörü olarak kullanılabilmektedirler. Bazı MOF türlerinin inhibisyon özelliğinin MOF yapısında bol miktarda bulunan hetero aromatik ve π -sistemleri içermesine aynı zamanda da supramoleküler özüne bağlı olduğu kabul edilmektedir. Zeolit imidazol kafes yapısını (ZIF) ele alacak olursak yapısında imidazol/benzimidazol ligandları olması nedeniyle metaller için korozyon inhibitörü gibi etki gösterebilmektedirler. İkinci olarak, MOF kristallerinin doğrudan inorganik veya organik koruyucu kaplama malzemelerinde dolgu maddesi olarak kullanılabilmektedir. Yapılan literatür çalışmalarında hazırlanan kaplama içerisine eklenen MOF kristallerinin kaplamanın anti-korozif özelliklerini iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Üçüncü strateji ise MOF membranları, doğrudan metal yüzeyinde oluşturularak ya da metal yüzeye adsorpsiyonu ile anti-korozif kaplama olarak kullanılabilmektedirler. Son ve en yaygın olarak kullanılan strateji ise MOF'ları yapısal üstünlüklerinden yararlanılarak taşıyıcı olarak kullanılabilmesine dayandırılmaktadır. Yüksek gözenekliliği ve kontrollü salıma uygun

olmaları sayesinde hem MOF'un aktif anti-korozif özelliklerinden yararlanmak hem de içerisine enkapsüle edilecek korozyon inhibitör ajanları sayesinde kendi kendine iyileşebilen korozyona dayanıklı kompozit kaplama malzemeleri oluşturulabilmektedir[55, 95, 124, 125].

Bu tez çalışmasında, solvotermal yöntemle sentezlenen MOF'ların kaplama sistemine ilave edilerek korozyon performansının değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen MOF'lar, mono-metalik (Zn ve Zr), bi-metalik (Zn/Zr) ve MOF üzerine MOF (Zn@Zr) tiplerinde olup, bu yapılar epoksi reçineye katılarak, metal yüzeylere uygulanması gerçekleştirilmiştir. Sentezde kullanılan metal kaynakları çinko (Zn) ve zirkonyum (Zr), ligand olarak ise tereftalik asit kullanılmıştır. Korozyon testleri, %3.5 NaCl çözeltisinde optik mikroskop altında yürütülmüş olup, farklı MOF kaplamalarının korozif ortamda yüzey koruma performansları incelenmiştir.

3. YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

MOF sentezinde metal olarak, Zirkonyum (IV) klorür ($ZrCl_4$) (Sigma Aldrich), çinko nitrat hegzahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (Sigma Aldrich) ve ligand olarak tereftalik asit (TFA) (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Denemelerde çözücü olarak N,N-Dimetilformamid (DMF) (Teknik Kimya) kullanılmıştır. Zr-MOF sentezinde ayrıca asetik asit (Sigma Aldrich) (AA) kullanılmıştır. Denemelerde yıkama işlemi için etanol (Teknik Kimya) (EtOH) kullanılmıştır. Epoksi kaplama filmi metal plakalara ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) uygulanmıştır. Metal plakaların yüzeyini temizlemek amacıyla aseton (Teknik Kimya) kullanılmıştır. Reçine olarak %70'lik epoksi reçine kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan epoksi reçineye ait teknik veri rapor (TDS) EK-1'de yer verilmektedir.

Çalışma kapsamında IKA C-MAG HS 7 marka ısıtmalı manyetik karıştırıcı ve Bandelin Sonopuls homojenizatör kullanılmış, tartımlar Radwag marka AS 220/C/2 model hassas terazi kullanılarak alınmıştır. Ürünlerin kurutulmasında Elektro-Mag marka M5040P model etüv kullanılmıştır. Tüm denemeler süresinde çeşitli cam malzemelerden yararlanılmıştır. Metal plakaya film çekme işlemi BYK-Gardner GmbH marka film çekme aparatı ile gerçekleştirilmiştir. %3,5 NaCl çözeltisi testi uygulanan metal plakalarda korozyon ilerleyişinin takibi OLYMPUS SZX10 marka optik mikroskop ile gerçekleştirilmiştir.

3.2. Ürünlerin Karakterizasyonu

3.2.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) Analizi

Örneklerin FTIR spektrumları, Agilent Carry 600 spektrofotometresinde $4000-450 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında analizi yapılmıştır.

3.2.2. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Sentez örneklerinin termal bozunma davranışının incelenmesi TGA analizi ile gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analizlerde Linseis STA PT 1750 TGA cihazı kullanılmıştır. Analizler, $30-700 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, $10 \text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızıyla azot ortamında gerçekleştirilmiş ve ağırlık kayıpları tespit edilmiştir.

3.2.3. X-Işını Difraktometresi (XRD)

Örneklerin kristal yapısı, PANalytical marka EMPYREAN model cihazla 5-80° açı aralığında analizi gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Analiz Cihazı (BET)

Örneklerin yüzey alanı ve gözenek boyutu, MICROMETRICS marka TRISTAR II model cihazla 77,35 K'de azot ortamında adsorpsiyonu/desorpsiyon izotermi ile analiz edilmiştir.

3.3. Kaplamaya Uygulanan Testler

EP ve EP/MOF kaplı metal plakalara, kaplamanın performansını belirlemek amacıyla testler uygulanmıştır.

3.3.1. %3,5 NaCl sulu çözeltisi testi

Metal yüzeye uygulanan kaplama kürlendikten sonra, steril bıçak ile kaplama yüzeyinde kusur oluşturulmuştur. Kusurlu yüzey %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisine daldırılarak korozyon ilerleyişi optik mikroskop altında periyodik zaman diliminde gözlenmiştir.

3.3.2. Adhezyon Testi

ASTM D3359'ye göre çapraz kesme yöntemi kullanılarak adhezyon testi gerçekleştirilmiştir. Birbirine dik açıyla çizilen 2 seri paralel çizikle karelerden oluşan bir desen oluşturulmuştur. Şekil 3.'de adhezyon testi kesme bıçağı gösterilmektedir.



Şekil 13. Adhezyon bıçağı

3.3.3. Temas Açısı Analizi

Bu tez çalışmasında yüzey temas açısı ölçümleri KSV Attention THETA markalı cihaz ile gerçekleştirilmiştir. EP ve EP/MOF kaplı metal plakaların üzerine 5 mikrolitre hacminde saf su damlası birkaç farklı noktaya damlatılmış 10'ar fotoğraf alınarak ortalama temas açısı değerleri hesaplanmıştır.

3.4. Ürünlerin Sentezi

18 mmol çinko nitrat tetrahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve 18 mmol TFA ayrı şişelerde toplam 100 ml DMF içinde çözüldü. Sırasıyla, Zn^{2+} metal çözeltisi ve TFA çözeltisi cam reaktöre ilave edildi. Reaksiyon yağ banyosu içinde manyetik karışım ve geri soğutmalı sistem altında 20 saat boyunca 120 ± 3 °C derecede sürdürüldü. 20 saatin sonunda sentez oda sıcaklığına soğutuldu. Santrifüjleme işlemi gerçekleştirildi (15 dakika, 8000 rpm). Etanol ile 3 kere yıkandı. 150°C 'de 24 saat etüvde kurutuldu.

18 mmol ZrCl_4 ve 18 mmol TFA ayrı şişelerde toplam 100 ml DMF içinde çözüldü. Sırasıyla, Zr^{4+} metal çözeltisi ve TFA çözeltisi cam reaktöre ilave edildi. Reaksiyon yağ banyosu içinde manyetik karışım ve geri soğutmalı sistem altında 20 saat boyunca 120 ± 3 °C'de sürdürüldü. 20 saatin sonunda sentez oda sıcaklığına soğutuldu. Santrifüjleme işlemi gerçekleştirildi (15 dakika, 8000 rpm). Etanol ile 3 kere yıkandı. 150°C 'de 24 saat etüvde kurutuldu.

2 mmol ZrCl_4 , 8 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 10 mmol TFA ayrı şişelerde toplam 100 ml DMF içinde çözüldü. Sırasıyla, çözeltiler cam reaktöre ilave edildi. Reaksiyon yağ banyosu içinde manyetik karışım ve geri soğutmalı sistem altında 20 saat boyunca 120 ± 3 °C'de sürdürüldü. 20 saatin sonunda sentez oda sıcaklığına soğutuldu. Santrifüjleme işlemi gerçekleştirildi (15 dakika, 8000 rpm). Etanol ile 3 kere yıkandı. 150°C 'de 24 saat etüvde kurutuldu.

2 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 8 mmol ZrCl_4 ve 10 mmol TFA ayrı şişelerde toplam 100 ml DMF içinde çözüldü. Sırasıyla, çözeltiler cam reaktöre ilave edildi. Reaksiyon yağ banyosu içinde manyetik karışım ve geri soğutmalı sistem altında 20 saat boyunca 120 ± 3 °C'de sürdürüldü. 20 saatin sonunda sentez oda sıcaklığına soğutuldu. Santrifüjleme işlemi gerçekleştirildi (15 dakika, 8000 rpm). Etanol ile 3 kere yıkandı. 150°C 'de 24 saat etüvde kurutuldu.

18 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 18 mmol TFA ayrı şişelerde toplam 100 ml DMF içinde çözüldü. Sırasıyla, Zn^{2+} metal çözeltisi ve TFA çözeltisi teflon reaktöre ilave edildi ve otoklav içine yerleştirildi. Reaktör 120° 'de 20 saat boyunca etüve konuldu. Santrifüjleme işlemi gerçekleştirildi (15 dakika, 8000 rpm). Etanol ile 3 kere yıkandı. 150°C 'de 24 saat etüvde kurutuldu.

18 mmol ZrCl_4 ve 18 mmol TFA ayrı şişelerde DMF içinde çözüldü. Zr^{2+} metal çözeltisine 4 ml asetik asit ilave edildi. Sırasıyla, Zr^{2+} metal çözeltisi ve TFA çözeltisi teflon reaktöre ilave edildi ve otoklav içine yerleştirildi. Reaktör 120°C 'de 20 saat boyunca etüve konuldu.

Santrifüjleme işlemi gerçekleştirildi (15 dakika, 8000 rpm). Etanol ile 3 kere yıkandı. 150°C’de 24 saat etüvde kurutuldu.

MOF üzerine MOF sentezi:

- Çekirdek MOF’ların sentezi

2.7 mmol TFA ve 2.7 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ayrı ayrı toplam DMF içinde çözündü. Teflon reaktöre ilave edildi ve otoklav içine yerleştirildi. Reaktör 120°C’de 20 saat boyunca etüve konuldu. Reaktör oda sıcaklığına soğuyunca sentez (A) alındı.

3.7 mmol TFA ve 3.7 mmol ZrCl_4 ayrı ayrı DMF içinde çözündü, teflon reaktöre içerisine aktarıldı. Reaktör 120°C’de 20 saat boyunca etüve konuldu. Reaktör oda sıcaklığına soğuyunca sentez (B) alındı.

- Kabuk MOF’ların sentezi

10.8 mmol ZrCl_4 ve TFA ayrı ayrı DMF içerisinde çözündü. Teflon reaktöre ilave edildi ve otoklav içine yerleştirildi. Üzerine A sentezi eklendi. Reaktör 120°C’de 20 saat boyunca etüve konuldu. Santrifüjleme işlemi gerçekleştirildi (15 dakika, 8000 rpm). Etanol ile 3 kere yıkandı. 150°C’de 24 saat etüvde kurutuldu.

14.8 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve TFA ayrı ayrı DMF içerisinde çözündü Teflon reaktöre ilave edildi ve otoklav içine yerleştirildi. Üzerine B sentezi eklendi. Reaktör 120°C’de 20 saat boyunca etüve konuldu. Santrifüjleme işlemi gerçekleştirildi (15 dakika, 8000 rpm). Etanol ile 3 kere yıkandı. 150°C’de 24 saat etüvde kurutuldu.

Toplam 8 tane farklı MOF sentezi yapılmıştır. Aşağıdaki tabloda bu sentezlerin detayına yer verilmiştir.

Tablo 7. Sentezlenen MOF’ların Bileşimi

Numune Adı	Kullanılan Metal İyonu	Ligand	Sentez Metodu
KS-Zn	Zn^{2+}	Tereftalik asit	Konvasyonel
KS-Zr	Zr^{4+}	Tereftalik asit	Konvasyonel
KS-Zn:Zr-41	$\text{Zn}^{2+}; \text{Zr}^{4+}$ (mol oranı 4:1)	Tereftalik asit	Konvasyonel
KS-Zn:Zr-14	$\text{Zn}^{2+}; \text{Zr}^{4+}$ (mol oranı 1:4)	Tereftalik asit	Konvasyonel
KO-Zr	Zr^{4+}	Tereftalik asit	Otoklav
KO-Zn:Zr-14	$\text{Zn}^{2+}; \text{Zr}^{4+}$ (mol oranı 1:4)	Tereftalik asit	Otoklav
KO-Zn	Zn^{2+}	Tereftalik asit	Otoklav
KO-Zn:Zr-41	$\text{Zn}^{2+}; \text{Zr}^{4+}$ (mol oranı 4:1)	Tereftalik asit	Otoklav

3.5. Epoksi/MOF Kaplamanın Hazırlanması

MOF kurutulduktan sonra, belli oranlarda (0,3% ve 0,5%) epoksi reçineye ilave edilmiştir. İlk olarak, epoksi ve MOF örneği baget ile 2 dakika karıştırılmıştır. Ardından sonikatör yardımıyla (%20 kuvvetinde, 3 dakika, 1 sn ultrasonik dalga gönder 1 sn ultrasonik dalga göndermeyip durdur) ile dispers bir sistem elde edilmiştir. Ardından kürleyici ajanı eklenerek, baget ile 5 dakika karıştırılmıştır. En son oluşan köpük oluşumunu gidermek amacıyla pastör pipet ile 2 damla köpük kesici ilave edilerek, baget ile yaklaşık 1 dakika yavaş şekilde karıştırılmıştır. Ardından metal yüzeye uygulanmıştır.

3.6. Kaplamanın Metal Yüzeye Uygulanması

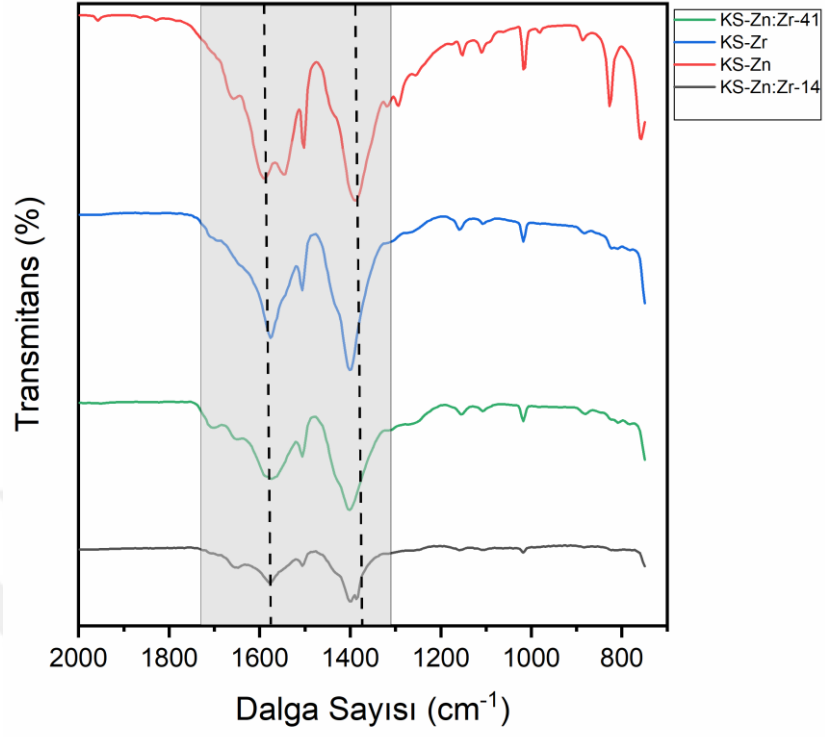
Hazırlanan EP/MOF kaplama metal yüzeye uygulamadan önce, metal plakanın yüzeyi aseton ile temizlenmiştir. Ardından, film çekme aplikatörü metal yüzeyine yerleştirilmiştir. Metal plaka ve aplikatör arasındaki boşluğa kaplama örneği dökülerek, 100 µm kalınlığında kaplama filmi çekilmiştir. Film çekildikten sonra bir gün boyunca oda şartlarında kurumaya bırakılmıştır (± 2 18 °C).

4. BULGULAR

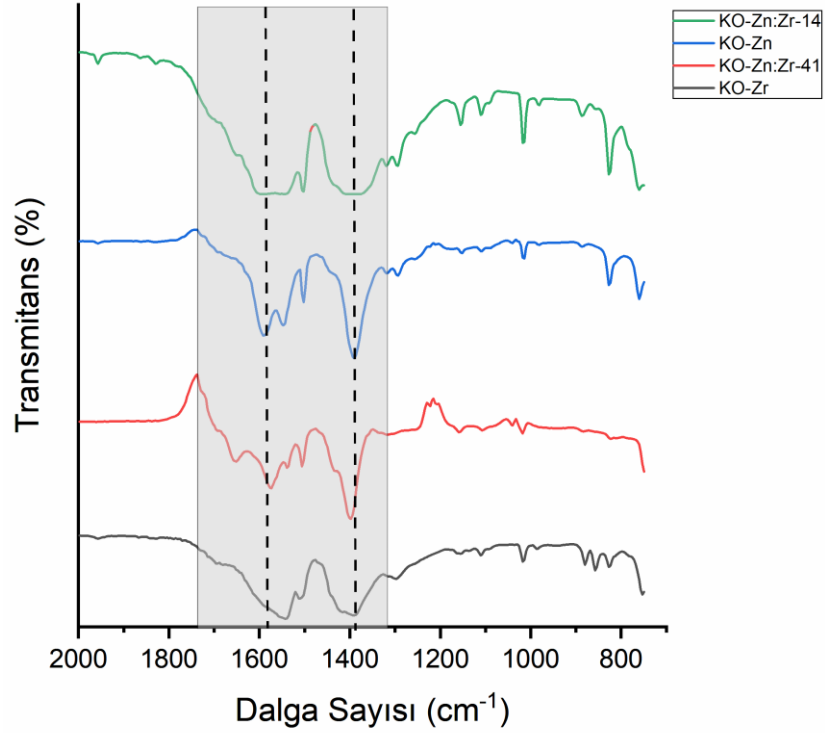
Bu tez çalışmasında, farklı tip MOF'lar sentezlenmiş ve epoksi reçine içerisine ilavesiyle, korozyon önleyici kaplama sistemi geliştirilmiştir. Sentezlenen MOF'ların karakterizasyonunda Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), TGA, XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Ardından Epoksi-MOF kaplı metal plakalara 3,5% NaCl çözelti testi, temas açısı analizi ve adhezyon testleri yapılmıştır.

4.1. FT-IR Karakterizasyonu Sonuçları

Tez kapsamında sentezlenen MOF'lara ait FT-IR spektrumları Şekil 14-15'te verilmiştir. Spektrumda organik bir yapının varlığını gösteren piklerin varlığı dışında tereftalik aside ait karakteristik pikler de 1390 ve 1600 cm^{-1} bölgesinde izlenmektedir. Tereftalik asidin karboksil grubuna ait karakteristik piki olan 1710 cm^{-1} bölgesindeki pikin birçok örnekte izlenmeyip, 1600 cm^{-1} bölgesinde benzen halkasına ait titreşimlerle birlikte girişim yaparak izleniyor oluşu, tereftalik asidin tüm MOF yapılarında metal iyonları ile koordinasyon durumunda olduğunu işaret etmektedir. 1710 cm^{-1} bölgesindeki düşük şiddetli bazı titreşimlerin izleniyor oluşu ise az miktarda serbest karboksil gruplarının varlığını işaret etmektedir. MOF sentezinde kullanılan metal iyonun farklanması durumunda ise, koordinasyon yapasındaki metal iyonunun tipi, merkezin oluşumu ve ligandın kristal yapı içerisindeki etkileşimlerine bağlı olarak her bir MOF türünde karakteristik piklerin dalga sayılarında kaymalar gözlemlenmiştir. Spektrumdaki tüm pikler literatürdeki önceki çalışmaların sonuçları ile uyum göstermektedir [55, 126].



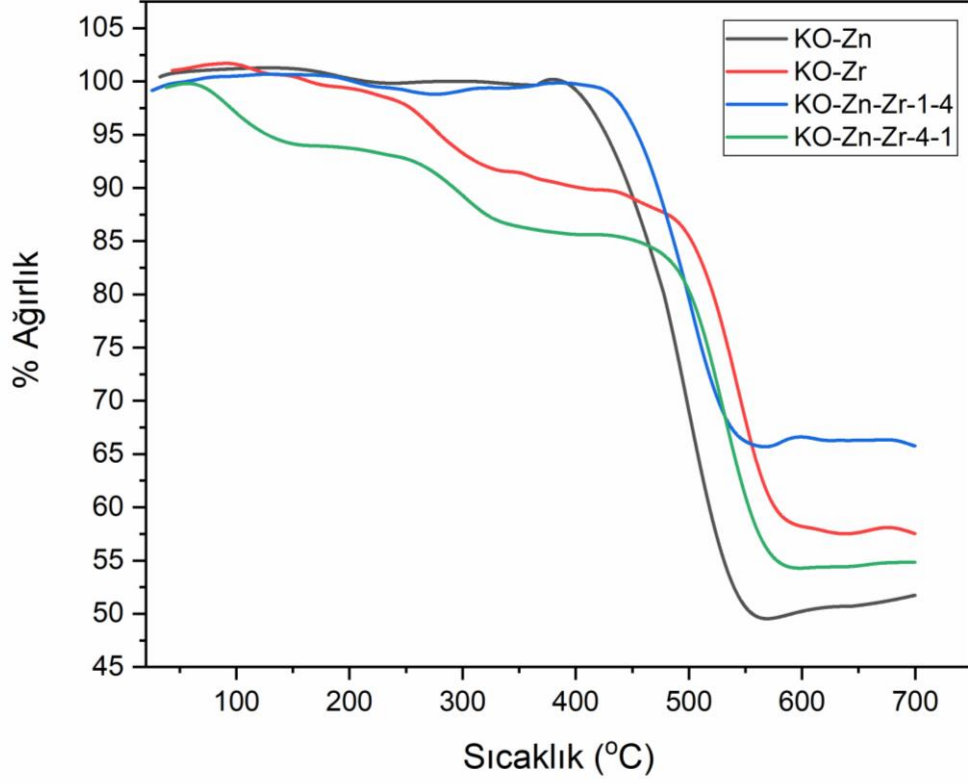
Şekil 14. Konvansiyonel metoduyla sentezlenen MOF'ların FT-IR karakterizasyon sonuçları



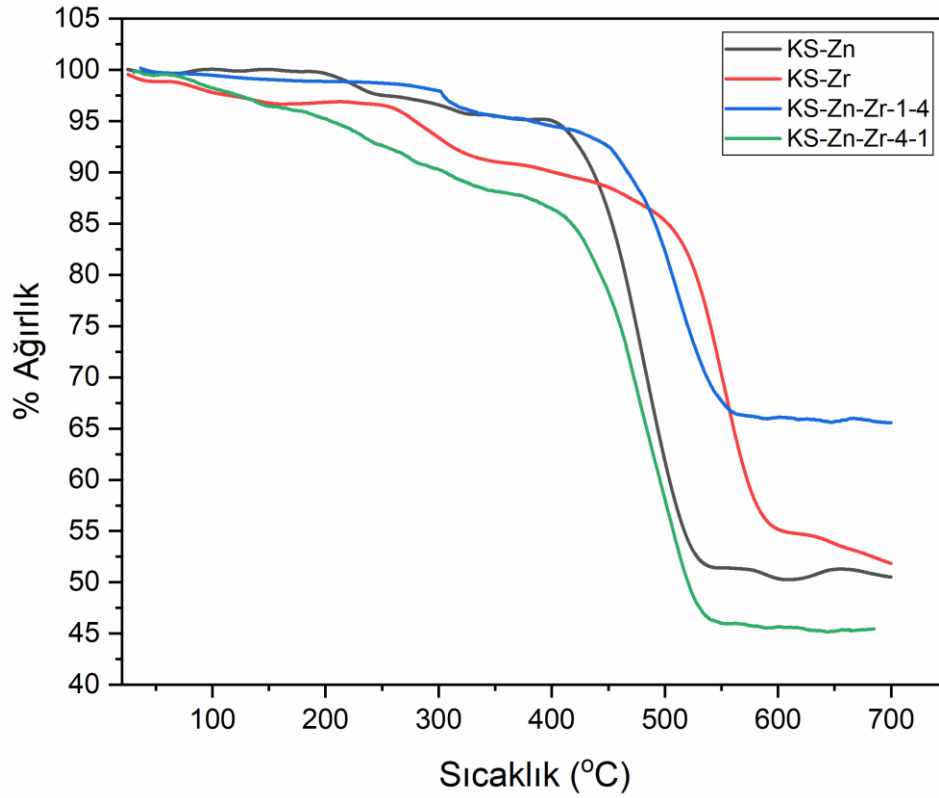
Şekil 15. Otoklav metoduyla sentezlenen MOF'ların FT-IR karakterizasyon sonuçları

4.2. TGA Karakterizasyonu Sonuçları

Tez kapsamında sentezlenen MOF yapıların TGA analizlerine ait sonuçlar Şekil 16-17’de verilmiştir.



Şekil 16..Otoklav metoduyla sentezlenen MOF'ların TGA karakterizasyon sonuçları



Şekil 17. Konvasyonel metoduyla sentezlenen MOF'ların TGA karakterizasyon sonuçları

İlgili şekiller incelendiğinde, sentezlenen MOF'ların literatürdeki benzer çalışmalarla uyumlu olarak [127, 128] 450 °C civarında başladığı ve bozulmaların 550 °C'ye kadar devam ettiği görülmektedir. Ayrıca, tüm örnekler için 700 °C'deki ağırlık kaybı yaklaşık %35-50'dir ve bu sonuç MOF yapılarındaki metal miktarının ağırlıkça %50 civarında olduğunu göstermektedir. Bu sonuç özellikle bu tür ürünlerin farklı uygulamalarda (özellikle katalizör uygulamaları) kullanımları için gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi için ön bilgi vermektedir; ürünlerin olası bir kalsinasyon işlemine tabii tutulması durumunda, yüksek bir verimle oksit formunda kafes yapıların üretilebileceğini işaret etmektedir.

4.3. XRD Analizleri

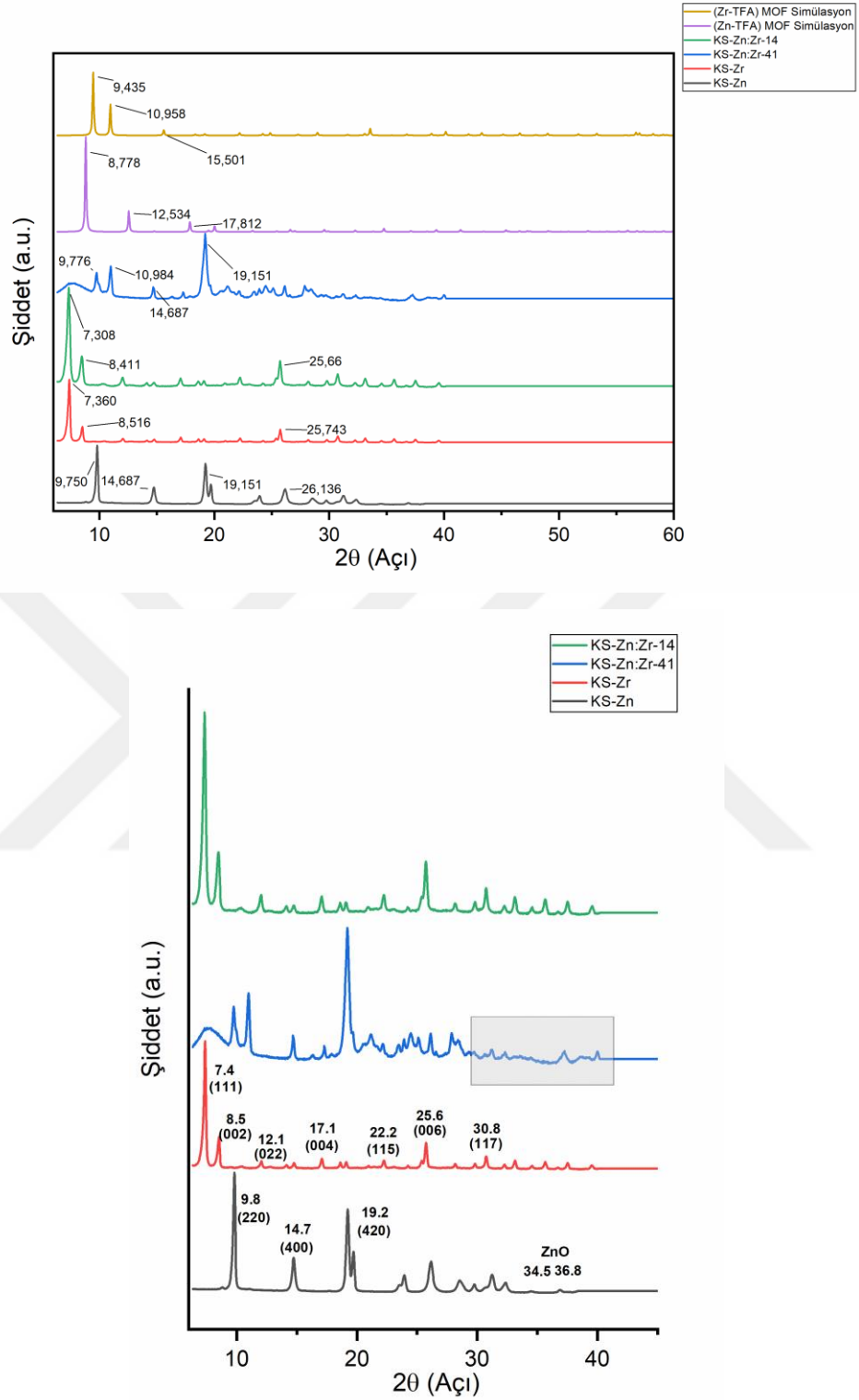
Tez çalışması kapsamında sentezlenen MOF yapıların XRD analizlerine ait bulgular Şekil 18-19'da verilmektedir. İlgili şekiller incelendiğinde, Zn-MOF yapılarında $2\theta=9.8^\circ$ 'de görünen güçlü XRD yoğunluğu, (220)'deki kristal yüzeylerin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca KS-ZN'deki $2\theta=9.8^\circ$ 'de 14.7° ve 19.2° 'deki pikler sırasıyla (400) ve (420) düzlemlerine ait karakteristik piklerdir. KO-Zn yapısında ise bu karakteristik piklere ek olarak 8.2° , 8.7° , 13.7° ve 15.4° 'de literatürde Zn esaslı MOF yapılar için verilen karakteristik pikler izlenmektedir.

$2\theta=9.8^\circ$ 'deki güçlü pikin varlığının bir diğer işaret ettiği durum ise her iki sentez yöntemi ile sentezlenen Zn-MOF'larda tetragonal yapıdan ziyade kübik kristal yapıların baskın olduğudur. Bununla birlikte her iki Zn-MOF yapısında da bazı karakteristik pikler izlenmemektedir. Bazı kristal yüzeylerin eksikliği, ZnMOF'ların morfolojisinin kübik bir kristal yerine belirli bir kalınlıkta rastgele bir levha olduğunu da işaret etmektedir. Bu durumun doğal bir sonucu olarak sadece Zn veya yüksek miktarda Zn içeren tüm MOF'larda (KO-Zn:Zr-41 yapısı hariç) yüzey alanının düşüşüne neden olmaktadır. Ayrıca $2\theta=30-40^\circ$ bölgesinde beliren (örneğin $2\theta=34.5, 36.8^\circ$) az miktarda serbest ZnO'nin varlığını da işaret etmektedir.

KS-Zn:Zr-41 (molce $\text{Zn}^{+4}:\text{Zr}^{2+}=4:1$) MOF numunesinde $2\theta=7-10^\circ$ arasında amorflik artışının da bir işareti olan yayvan bir pik oluştuğu tespit edilmiştir. Bu durum, numunenin kristal yapısının düzenli bir düzlem olmaktan ziyade amorf veya yarı-amorf bir yapıya sahip olabileceğini göstermektedir. Dolayısıyla, bu MOF'un kristal düzeninin veya morfolojisinin, belirli bir düzenlilik gösteren kristallere sahip olan diğer MOF'lardan farklı olduğu sonucuna varılabilir.

Zr-MOF yapılarına ait XRD grafikleri incelendiğinde, (111), (002), (022), (004), (115), (006), (117) ve (336) düzlemlerine ait pikler literatürle uyumlu olarak $2\theta= 7.4, 8.5, 12.1, 17.1, 22.2, 25.6$ ve 30.8° 'de tespit edilmiştir. Bu sonuçlar Zn-MOF yapıların aksine, Zr-MOF yapıların her iki sentez yönteminde de yüksek kristaliniteye sahip bir şekilde sentezlendiğini işaret etmektedir. Bu durum BET yüzey alanı sonuçları ile de uyumludur. Bir sonraki bölümde bahsedileceği üzere, sadece Zr veya yüksek Zr:Zn mol oranı ile sentezlenen ZrZn-MOF yapıların morfolojilerinin belirli bir kalınlıkta rastgele bir levhalar yerine yüksek kristaliniteye sahip yapılar olmasına bağlı olarak yüzey alanları oldukça yüksektir.

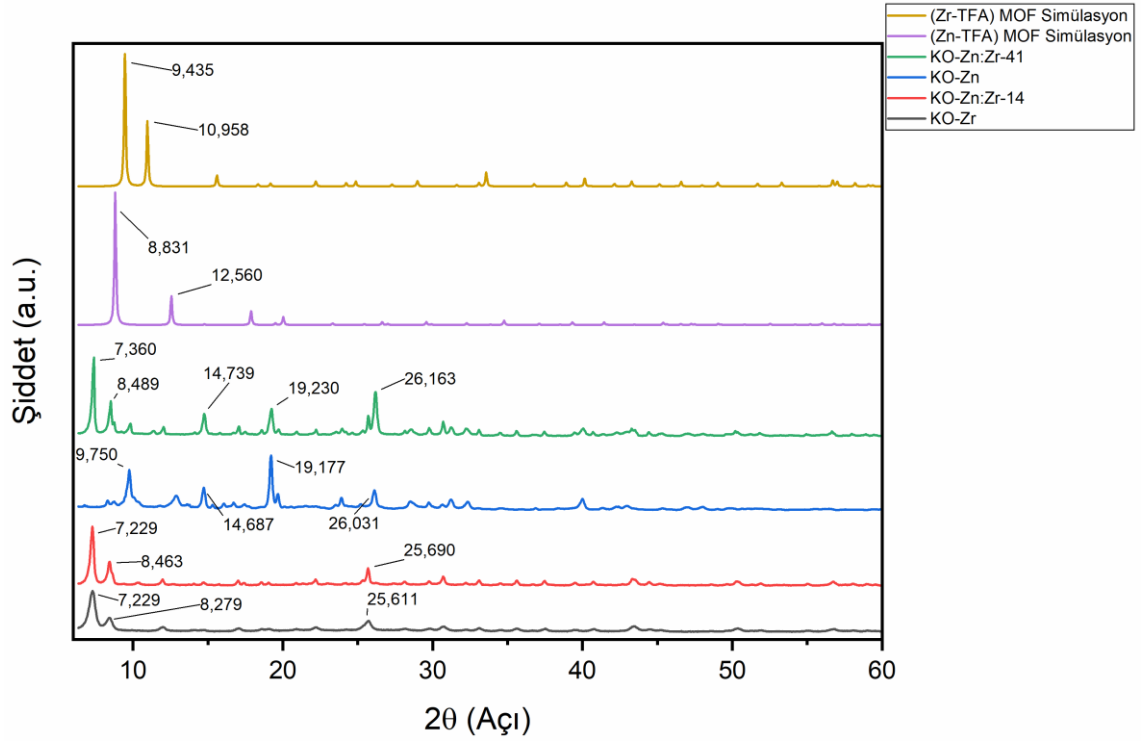
Zr ve Zn'nun beraber kullanılarak sentezlenen MOF yapıların XRD sonuçlarında ise belirlenen en önemli bulgu, Zr miktarının molce 4:1 olduğu yapılarda kristalinitenin yüksek olması; Zn miktarının molce 4:1 olduğu yapılarda ise amorflik artışı, bazı kristal düzlemlere ait piklerin gözlenmeyişi ve dolayısıyla morfolojik olarak yapıların belirli bir kalınlıkta rastgele levhalar şeklinde oluştuğudur.

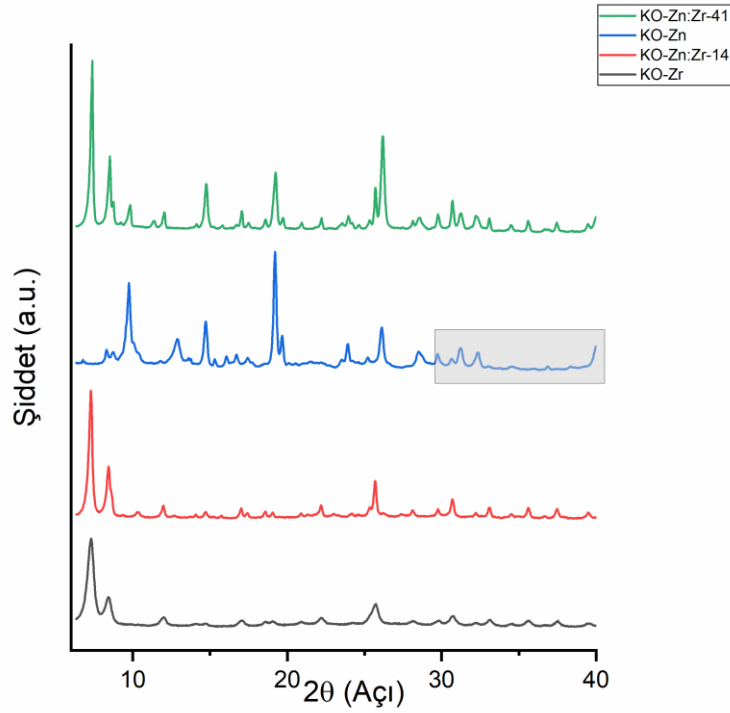


Şekil 18. Konvasyonel metoduyla sentezlenen MOF'ların XRD karakterizasyon sonuçları

Son olarak, simülasyon ile elde edilen XRD kırınım desenleri ile tez kapsamında sentezlenen MOF'lara ait desenler karşılaştırıldığında, düşük miktarda pik kaymaları dışında, tüm örnekler simülasyon ile uyumludur. Düşük miktardaki pik kaymalarının, teorik varsayımların gerçek

sistemdeki etkileşimler ve yapı bozukluklarını tam anlamıyla karşılayamamasına bağlı olarak kristal yapı farklılıklarından, eser miktarda ZnO oluşumundan ve kristal yapıların çok büyüymeden belirli bir kalınlıkta rastgele bir levhalar şeklinde oluşmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.





Şekil 19.Otoklav metoduyla sentezlenen MOF'ların XRD karakterizasyon sonuçları

4.4. Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Karakterizasyonu Sonuçları

Elde edilen BET yüzey alanı verileri, MOF'ların metal merkezi ve sentez yöntemi gibi faktörlerin gözeneklilik özellikleri üzerinde önemli etkiler yarattığını ortaya koymaktadır (Tablo 8).

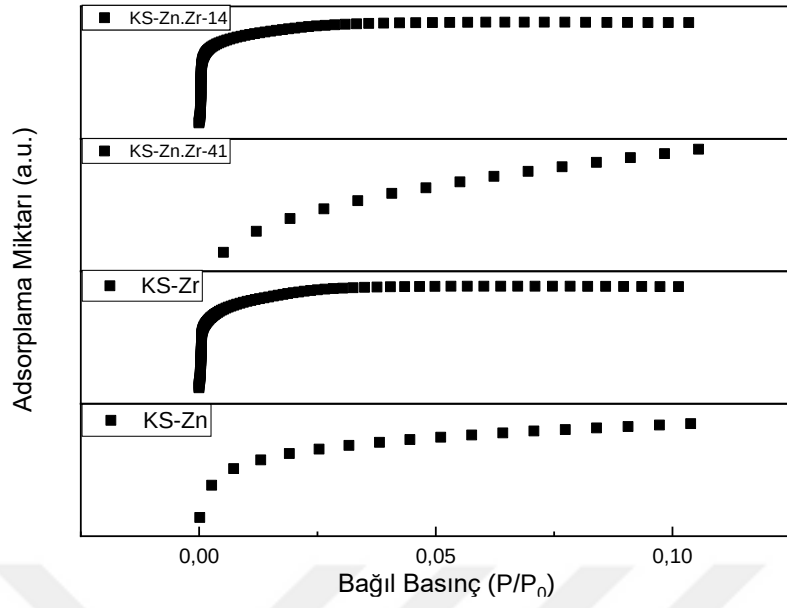
Ligand olarak her sentezde tereftalik asidin kullanılması, yüzey alanlarındaki farklılıkların metal merkezleri ve sentez koşullarından kaynaklandığını gösterir. Zn'nun tek başına veya bimetalik formlarda yüksek miktarda kullanıldığı durumlarda yüzey alanları düşük, Zr durumunda ise yüzey alanları oldukça yüksek bulunmuştur. Bu durum XRD analizleri sonuçlarında da bahsedildiği üzere, her iki yöntemle sentezlenen Zn-MOF yapıların kristalinitelerindeki düşüş ve büyük kristal yapılar yerine rasgele belirli kalınlıkta levhaların oluşumundan kaynaklanmaktadır.

Tablo 8. Sentezlenen MOF'ların BET Sonuçları

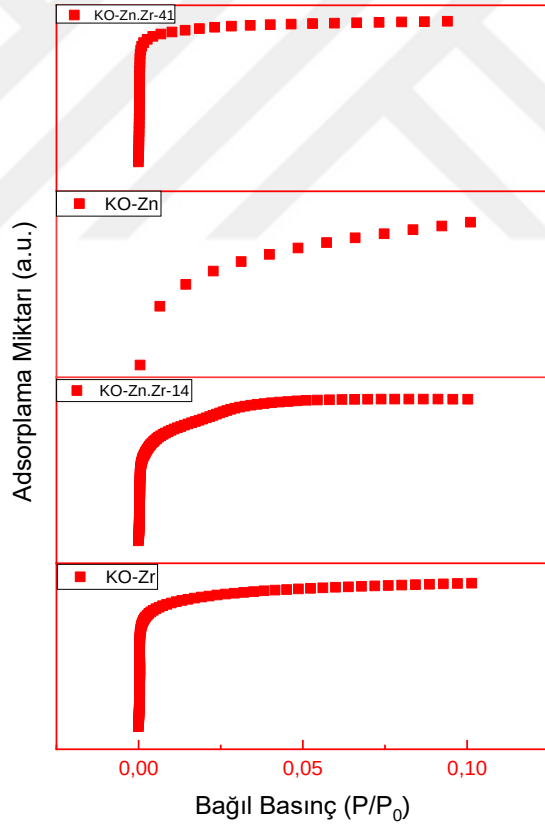
Numune Adı	Yüzey Alanı (m ² /g)
KS-Zn	29,8395
KS-Zr	903,5847

KS-Zn:Zr-41	7,3221
KS-Zn:Zr-14	920,8916
KO-Zr	881,3380
KO-Zn:Zr-14	914,1022
KO-Zn	19,1143
KO-Zn:Zr-41	383,4149

Şekil 20-21’de verilen BET analizlerinden elde edilen adsorpsiyon verileri incelendiğinde ise tüm izotermelerin 1 tipi izoterm ile karakterize edilebildiği görülmektedir. Bununla birlikte KS-Zn, KO-Zn ve KS-Zn:Zr-41 yapıları hariç tüm MOF’lar 1-a izoterm modeline uyum gösterirken, bahsedilen üç MOF türü 1-b türünün özel durumu olarak değerlendirilebilecek bir adsorpsiyon davranışı sergilemektedir. Şöyle ki; özel bir durum olarak KS-Zn, KO-Zn ve KS-Zn:Zr-41 yapılarında görülen bu 1b ve özel 1b durumuna kayma durumunda yapının mikro gözenek miktarının azaldığı, bir miktar mesoporların oluştuğu, ancak bunların yüzey alanını artırıcı etkiye sahip olmadığı düşünülebilir. Nitekim hesaplanan yüzey alanlarında da özel 1-b izoterm modeli sergileyen MOF yapıların (KS-Zn, KO-Zn ve KS-Zn:Zr-41) yüzey alanları sırasıyla, 29,8, 19,1 ve 7,3 m²/g olduğu belirlenmiştir. XRD analizlerinde de bu yapılarda kristal yapıların tam oluşmadığına dair eksik (tespit edilemeyen) kristal düzlem pikleri, hatta KS-Zn:Zr-41’de gözlemlenen $2\theta=7-10^\circ$ bölgesindeki amorfluğu işaret eden bir yayvan pikin varlığı söz konusudur. MOF yapısında düzgün kristallenmeyen bölgelerin olduğunu işaret eden piklerin bulunması, bu ürünlerde mikropore oluşturacak kafes yapıların tamamen oluşmadığı, buna bağlı olarak da yüzey alanlarında önemli düşüşlerin olmasına neden olduğu düşünülmektedir. KO-Zn ürününde ise muhtemelen üretim şartlarına bağlı olarak kristallenmenin gerçekleştiği ve buna bağlı olarak yüzey alanının oldukça yüksek bir değere (881 m²/g) çıktığı belirlenmiştir.



Şekil 20. Konvasayonel metot ile sentezlenen MOF'ların BET karakterizasyon sonuçları



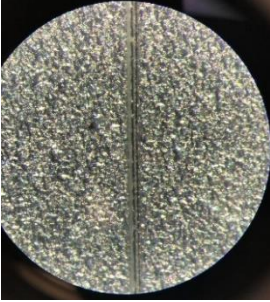
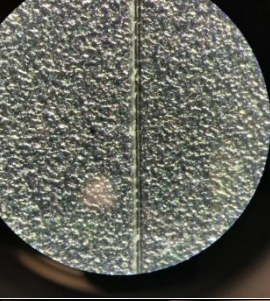
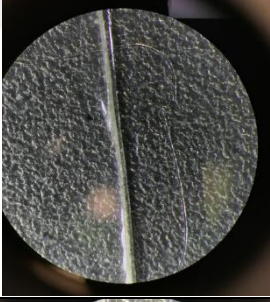
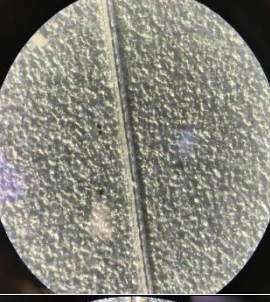
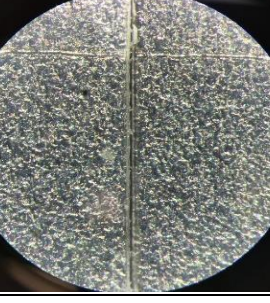
Şekil 21. Otoklav metot ile sentezlenen MOF'ların BET karakterizasyon sonuçları

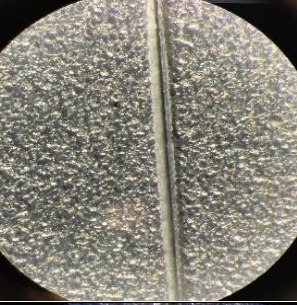
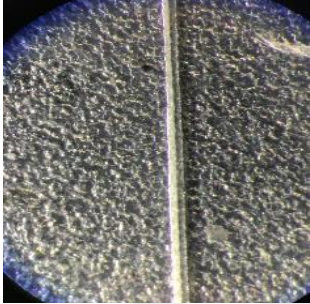
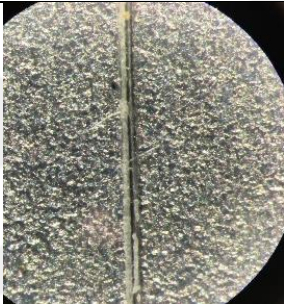
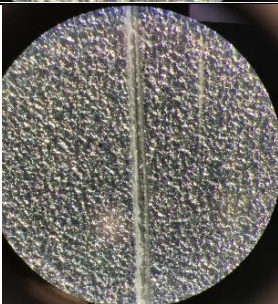
4.5. %3,5 NaCl sulu çözeltisi testi Karakterizasyonu Sonuçları

Kaplama yüzeyinde kusur oluşturulan metal plakalar %3,5 NaCl çözeltisine daldırılıp, optik mikroskop altında gözlenmiş ve görüntüleri kaydedilmiştir.

Görüntülerin 0. saat ve 400. Saatte çekilen görüntüleri verilmiştir. Çekilen görüntüler 63x kadar yaklaştırılarak çekilmiştir. Sonuçlar Tablo 9-10'da verilmiştir.

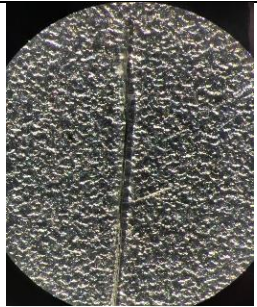
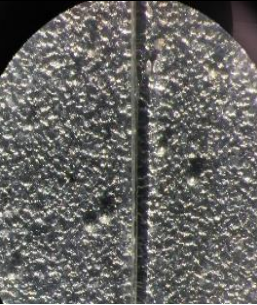
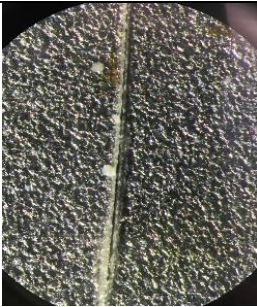
Tablo 9. EP ve EP/MOF kaplamanın çözelti testi optik mikroskop görüntüsü

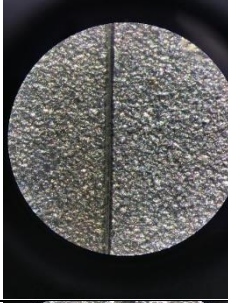
Örnek Adı	MOF İlave Miktarı (%)	Görüntü	
EP	0		
KS-Zn	0,3		
KS-Zn	0,5		
KS-Zr	0,3		
KS-Zr	0,5		

KS-Zn:Zr-41	0,3		
KS-Zn:Zr-41	0,5		
KS-Zn:Zr-14	0,3		
KS-Zn:Zr-14	0,5		

Tablo 10. EP ve EP/MOF kaplamanın çözelti testi optik mikroskop görüntüsü

Örnek Adı	MOF İlave Miktarı (%)	Görüntü
EP	0	 

KO-Zr	0,3		
KO-Zr	0,5		
KO-Zn:Zr-14	0,3		
KO-Zn:Zr-14	0,5		
KO-Zn	0,3		

KO-Zn	0,5		
KO-Zn:Zr-41	0,3		
KO-Zn:Zr-41	0,5		

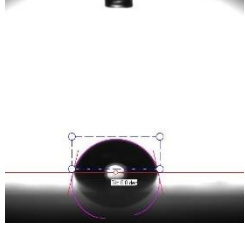
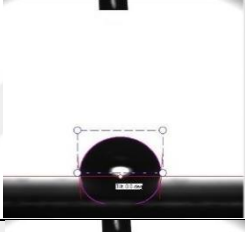
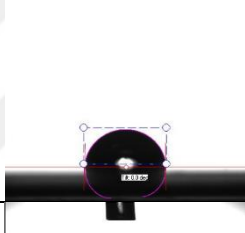
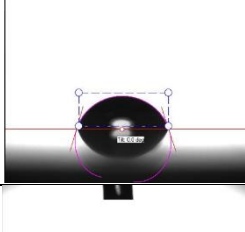
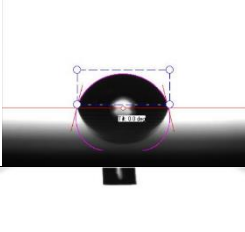
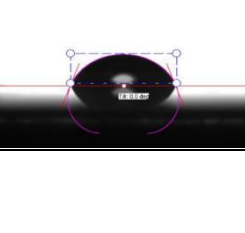
Her iki tabloya göre, epoksi reçine ve epoksi/MOF kaplı metal plakalar 3.5% NaCl çözeltisine daldırıldığında, 400 saat sonunda her iki kaplama türünün de metal plakalardan ayrıldığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, MOF içeren kaplama sistemlerinden KO-Zn:Zr-41 ($Zn^{+4}:Zr^{+2}=1:4$) numunesinin bulunduğu kaplama, epoksi reçine kaplamasına kıyasla biraz daha uzun süre dayanmıştır. Bu durum, MOF-üzerine-MOF kaplama sisteminin, korozyon ortamında genel olarak daha iyi performans sergilediğini ve kaplama bütünlüğünü belirli bir süre boyunca daha iyi koruduğunu göstermektedir. Ancak, hiçbir kaplamanın uzun süreli korozyon önleme özelliği göstermediği belirlenmiştir. Bu durum bir sonraki bölümde de bahsedileceği üzere, sentezlenen MOF yapıların kaplamanın yüzeyinde hidrofiliklikte bir artışa neden olmasından kaynaklanmaktadır.

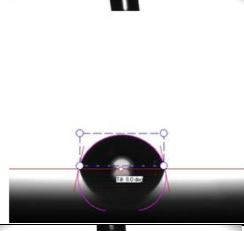
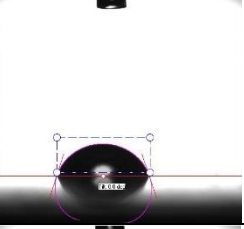
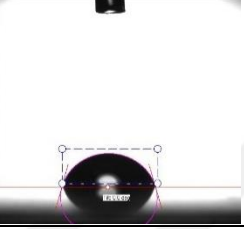
4.6. Temas Açısı Karakterizasyon Sonuçları

Tablo 11 ve 12’de verilen temas açısı sonuçlarına göre, hazırlanan EP/MOF kaplamaların hidrofilik yapıda ($\theta < 90^\circ$) olduğu sonucuna varılmıştır. Bu duruma FT-IR spektrumunda

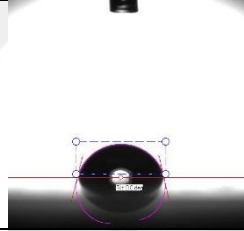
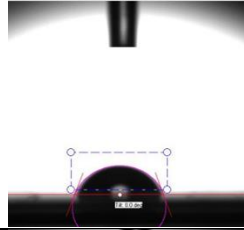
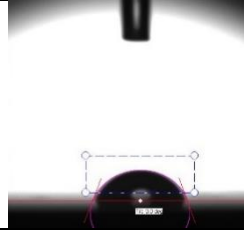
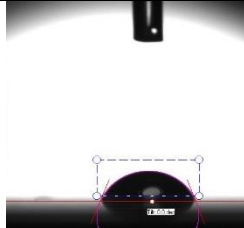
bahsedilen az miktarda serbest karboksil uç grubunun varlığının neden olduğu düşünülmektedir.

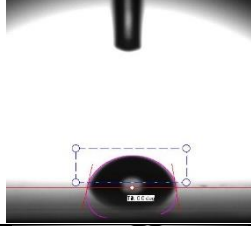
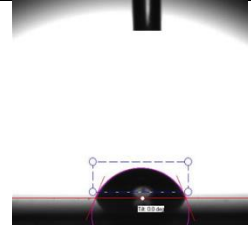
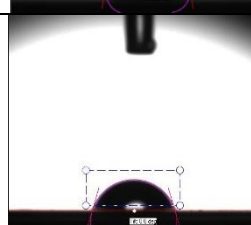
Tablo 11. EP ve EP/MOF kaplamanın temas açısı görüntüleri ve değerleri

Örnek Adı	MOF İlave Miktarı (%)	Görüntü	Açı Değeri
EP	0		76,635
KS-Zn	0,3		91,00
KS-Zn	0,5		74,104
KS-Zr	0,3		76,368
KS-Zr	0,5		75,065
KS-Zn:Zr-41	0,3		70,963

KS-Zn:Zr-41	0,5		77,135
KS-Zn:Zr-14	0,3		73,791
KS-Zn:Zr-14	0,5		74,822

Tablo 12. EP ve EP/MOF kaplamanın temas açısı görüntüleri ve değerleri

Örnek Adı	MOF İlave Miktarı (%)	Görüntü	Açı Değeri (°)
EP	0		70,555
KO-Zr	0,3		68,74
KO-Zr	0,5		69,16
KO-Zn:Zr-14	0,3		70,05

KO-Zn:Zr-14	0,5		68,25
KO-Zn	0,3		63,865
KO-Zn	0,5		69,595
KO-Zn:Zr-41	0,3		70,045
KO-Zn:Zr-41	0,5		72,63

4.7. Adhezyon Testi Sonuçları

Adhezyon test sonucuna göre, epoksi ve epoksi/MOF kaplamaları iyi adhezyon dayanımı göstermiş ancak belirli bölgelerde adhezyon dayanımı zayıftır. Ortalama %5'lik kalkma oranı tespit edilmiştir.

Elde edilen sonuca göre, epoksi reçineye ilave edilen MOF'ların epoksi reçinenin adhezyon dayanımını azaltmadığı gözlenmiştir.

5. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, farklı tip MOF'lar sentezlenerek, ticari epoksi reçine matrisine ağırlıkça %0,3 ve %0,5 oranlarında ilave edilmiştir. MOF ilave edilmiş epoksi reçinenin korozyon direnci incelenmiştir. MOF sentezlerinin reaksiyonları optimize edilerek, karakterizasyonları yapılmıştır. Bu tez kapsamında epoksi reçine kaplama sisteminin korozyon dayanımı arttırmak amaçlanmıştır.

Tez kapsamında mono metal içeren MOF, bimetalik MOF ve MOF üzerine MOF sentezleri yapılmıştır. Çinko ve zirkonyum metallerinin kullanıldığı ve ligand olarak tereftalik asidin tercih edildiği, solvotermal metotla sentezlenen MOF'ların yapısal karakterizasyonu için XRD, FT-IR, TGA ve BET kullanılarak, yapısal özellikleri doğrulanmıştır. Literatürde mono metal içeren MOF'ların korozyonu yavaşlatmak amacıyla epoksi reçine içerisinde kullanıldığına rastlanmıştır. Bu amaçla en çok zirkonyum ve çinko metalleri üzerine çalışmalar bulunmaktadır. Literatürde bi-metal MOF sistemlerinin mono-metal MOF'lara kıyasla daha iyi performans (gaz depolama/ayırma, katalizör) gösterdiği vurgulanmaktadır [100, 106]. Bunun üzerine, bu tez kapsamında her iki metalin de özelliklerinden yararlanmak amacıyla bimetalik MOF sentezleri yapılmıştır.

TGA sonuçlarına göre sentezlenen MOF'ların, ortalama 400-450 °C'ye kadar termal dayanım göstermekte oldukları tespit edilmiştir. Bu bulgu, MOF'ların yüksek sıcaklık ortamlarında termal stabiliteye sahip olduğunu ve belirli bir sıcaklığa kadar yapılarını koruyabildiklerini göstermektedir. Ayrıca ısıl analiz sonrası %50 civarındaki bakiyeler, MOF yapıların yüksek miktarda metal içerdiği ve bunların kalsinasyon ile farklı uygulamalarda kullanılabilecek yeni kafes yapılara dönüştürülebileceğini göstermektedir. TGA analizi sonuçları literatüre oldukça uyumlu olarak bulunmuştur [71, 127].

Tez kapsamında gerçekleştirilen XRD analizleri, sentezlenen MOF örneklerinin kristal yapılarının detaylı bir şekilde incelenmesini sağlamıştır. XRD verileri, otoklavda ve konvansiyonel yöntemlerle sentezlenen MOF'ların kristal düzlemlerinin belirli derecelerdeki piklerde göstermektedir. Ayrıca, otoklavda sentezlenen MOF'ların XRD pikleri, mono-metal MOF'larla karşılaştırıldığında benzer kristal yapılar gösterdiği belirlenmiştir. XRD sonuçları, genel olarak MOF'ların kristal yapılarının sentez yöntemlerine bağlı olarak değişiklik

gösterebileceğini ortaya koymuştur. Ayrıca literatürde yer alan mono metal içeren MOF sonuçlarıyla sentezlenen MOF'ların sonuçları benzerlik göstermektedir [71].

BET analiz sonuçlarına göre, kristallenme problemi yaşanmayan tüm MOF yapılarında her iki yöntemle de (konvansyonel ve otoklav) yüksek yüzey alanlarına sahip ürünler sentezlenebileceği belirlenmiştir.

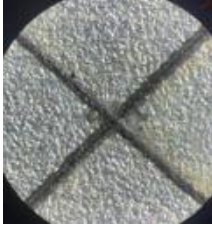
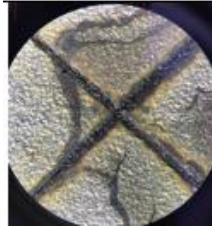
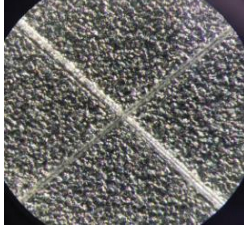
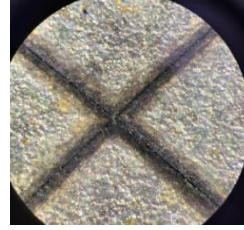
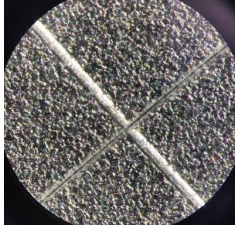
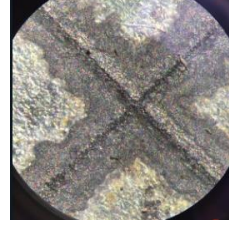
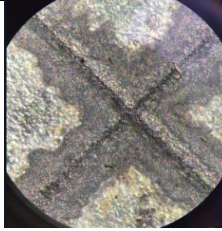
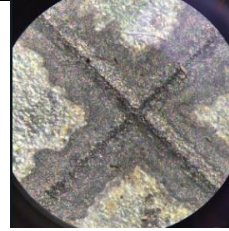
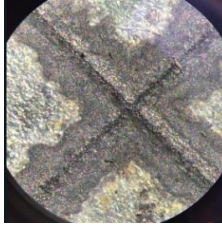
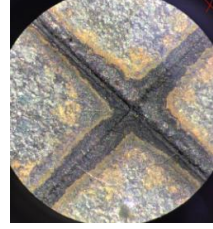
XRD sonuçlarına göre, literatürdeki MOF çalışmalarında TFA'ya atfedilen 26°'deki pikin belirginliği, MOF'ların yüzey alanını etkilemektedir. Eğer 26°C'deki pik belirginse, BET analizlerine göre yüzey alanı yüksek, belirgin değilse ya da hafif belirsizlik gösteriyorsa, BET yüzey alanı değeri düşük elde edilmiştir. Bu bulgular, XRD pikin belirginliğinin MOF'ların gözenek yapısı ve yüzey alanının bir göstergesi olabileceğini ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, 26°'deki XRD pikin belirginliği ile BET yüzey alanı arasında anlamlı bir ilişki bulunmuştur. TFA'nın kristal yapı içerisindeki yerleşimine göre değişkenlik gösteren bu pik için ileriki çalışmalarda detaylı analiz yapılması ve tüm yapının kristalinitesine olan etkisinin incelenmesi gerektiği düşünülmektedir.

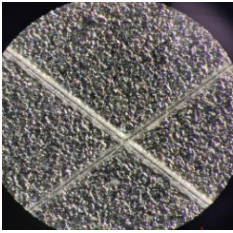
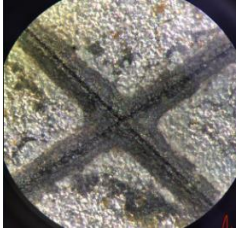
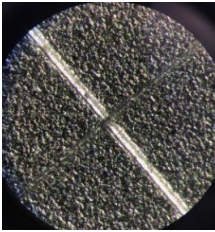
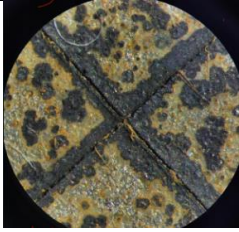
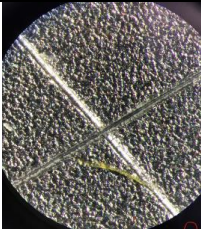
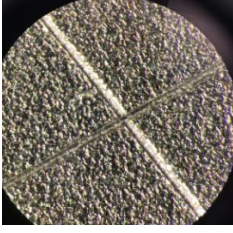
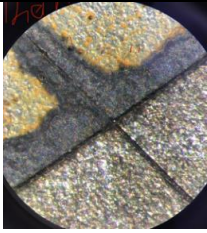
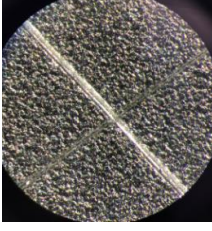
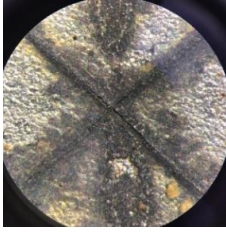
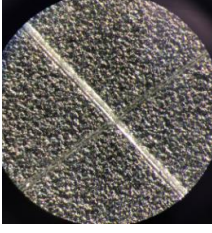
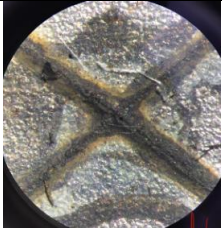
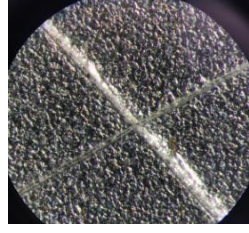
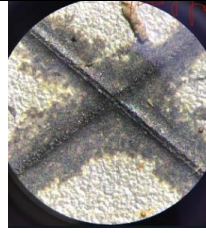
Epoksi reçine ile MOF'lardan elde edilen kaplama kompozitlerin, kaplamanın adezyonu üzerine herhangi bir dezavantaj sağlamadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte 3.5% NaCl çözeltisinde gerçekleştirilen korozyon testi, MOF-epoksi reçine kompozitlerinin korozyon dayanımını kayda değer bir şekilde iyileştirmediği belirlenmiştir. 3.5% NaCl çözeltisine daldırılan epoksi ve epoksi/MOF kaplamaların metal plaka yüzeyinden, ortalama yedi gün süre sonra ayrıldığı gözlenmiştir. Kaplamanın yüzeyden kalkmasına bağlı olarak yedinci gün sonrası hızlı bir korozyonun başladığı tespit edilmiştir. Benzer bir çalışma poliester reçine ile tekrarlanarak, yüzeyden kalkma sorunun yaşanıp yaşanmayacağı incelenmiştir.

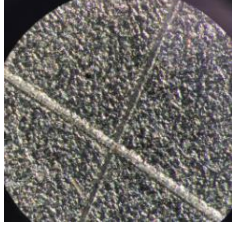
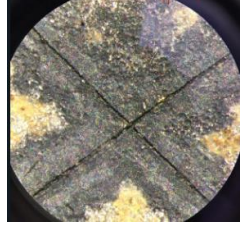
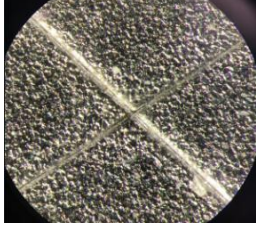
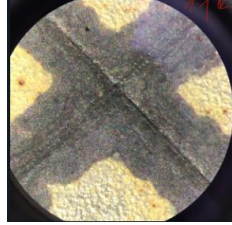
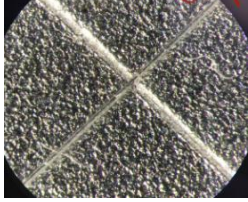
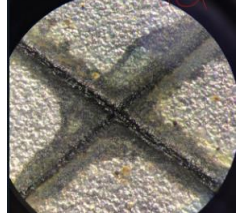
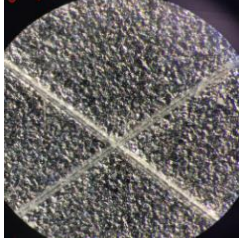
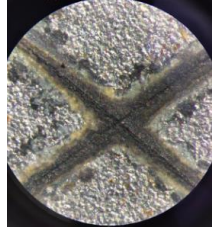
Poliester reçine/MOF (PES grubu kompozitler) kaplı metal plakalara uygulanan tuz dayanım ve korozyon testine ait sonuçlar Tablo 13'te verilmiştir. Tablo incelendiğinde hem %0,3 hem de %0,5 KO-Zn içeren PES numunenin korozyon oluşumunu göreceli olarak yavaşlattığı tespit edilmiştir. Bu örneklerde metal yüzeyindeki pasın derinliği ve etrafa yayılması diğer örneklerle göre düşüktür. KO-Zn:Zr-41 MOF yapısını içeren örneklerde ise kaplamanın yüzeyden kalkma özelliğinin geliştiği belirlenmiştir. Bu gelişmelere rağmen yine de hiçbir kaplamanın tez kapsamında hedeflenen yüksek bir korozyon direncine ulaşmadığı, bunun ana nedeninin ise yapıların kaplamaya hidrofilik bir karakter kazandırmasından kaynaklandığı sonucuna

varılmıştır. Bu nedenle tuz testi çalışmalarında yüzeyden kalkma problemine engel olan KO-Zn:Zr-41 MOF'nun hidrofobik bir karaktere dönüşmesi için kimyasal modifikasyon yapılmasına karar verilmiştir.

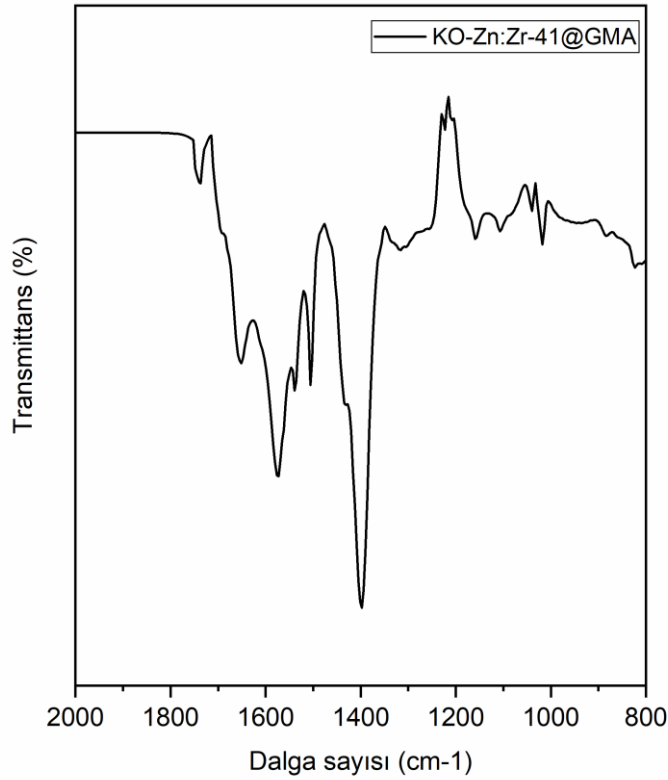
Tablo 13. Poliester reçine kaplı metal plakaların (PES grubu) %3,5 NaCl çözeltisine daldırıldıktan sonraki optik mikroskop (63x yakınlaştırılmış) görüntüleri

Örnek	Çözeltisi içerisindeki 96.saat daldırılma süresine ait optik mikroskop görüntüsü	Çözeltisi içerisindeki 168.saat daldırılma süresine ait optik mikroskop görüntüsü
Referans		
PES/ KS-Zn(%0,3)		
PES/ KS-Zn(%0,5)		
PES / KS-Zr(%0,3)		
PES / KS-Zr(%0,5)		

PES / KS-Zn:Zr-41(%0,3)		
PES / KS-Zn:Zr-41(%0,5)		
PES / KS-Zn:Zr-14(%0,3)		
PES / KS-Zn:Zr-14(%0,5)		
PES / KO-Zr(%0,3)		
PES / KO-Zr(%0,5)		
PES / KO-Zn:Zr-14(%0,3)		

PES / KO-Zn(%0,3)		
PES / KO-Zn(%0,5)		
PES / KO-Zn:Zr-41 (%0,3)		
PES / KO-Zn:Zr-41 (%0,5)		

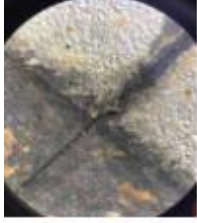
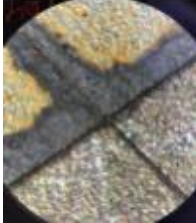
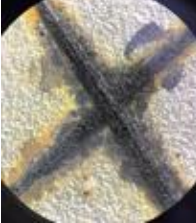
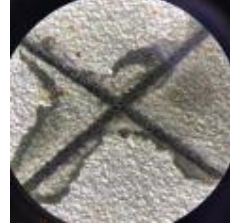
Hidroforbik karakterli modifiye KO-Zn:Zr-41 (KO-Zn:Zr-41 modifiye) sentezi için, standart yöntemle hazırlanmış MOF örneği, trietilendiamin ve glisidil metakrilat (GMA) ile sırayla modifiye edilmiştir. Modifiye ürüne FT-IR analizi yapılarak, modifikasyon işlemi teyit edilmiştir (Şekil 22). FTIR spektrumunda 1740 cm^{-1} 'deki pik GMA yapısında bulunan akrilat gruplarına ait karakteristik pik olup, MOF yapısının başarılı bir şekilde modifiye edildiğini göstermektedir.



Şekil 22. GMA modifiye KO-Zn:Zr-14 MOF'una ait FTIR spektrumu

Modifiye MOF yapının hidrofobik karakterinin tuz dayanımı ve korozyon testindeki performansının incelenmesi için, bu MOF ve poliester reçine kullanılarak yeni bir kaplama formülasyonu hazırlanmıştır. Metal plaka uygulanması sonrası gerçekleştirilen korozyon testi sonucu Tablo 14'te verilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere modifiye KO-Zn:Zr-41 MOF'unun poliester reçinede ağırlıkça %0,5 oranında kullanılması durumunda, korozyon direncinde kayda değer bir iyileşme gözlemlenmiştir. Gelecek çalışmalarda, GMA modifiye MOF yapıların sentezi ve bunların yüzey kaplamalarda korozyon direncine olan etkisi üzerine detaylı araştırma yapılmasına karar verilmiştir.

Tablo 14. Modifiye MOF içeren polyester reçine kaplamanın %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde korozyon dayanımı

Numune Adı	EP/ KO-Zn:Zr-41 (%0,3)	EP/KO-Zn:Zr-41 (%0,5)	EP/ KO-Zn:Zr-41-modifiye (%0,3)	EP/ KO-Zn:Zr-41 modifiye (%0,5)	Çözeltideki Süresi (saat)
Mikroskop Altındaki Görüntüsü (63x Büyütme)					168

Bu çalışmanın sonuçları, MOF'ların korozyon koruyucu kaplama sistemleri içindeki potansiyel uygulamalar için uygunluğunu göstermektedir. Ancak, gelecekteki çalışmalarda daha fazla optimizasyon ve karakterizasyon çalışmaları yapılması gerekmektedir. Özellikle, MOF-epoksi reçine kompozitlerinin mekanik dayanıklılığı, uzun süreli stabilitesi ve çevresel koşullara karşı direnci üzerine çalışmalar gerçekleştirilecek ve korozyon koruyucu kaplamalarda umut veren sonuçlar alınmasını sağlayacaktır.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma, Zn^{2+} ve Zr^{4+} metal iyonları ile tereftalik asit ligandı kullanılarak sentezlenen MOF'ların epoksi ve poliester reçine matrisine dağılımı üzerine odaklanmıştır. İki farklı sentez yöntemi olan konvansiyonel ve otoklav solvotermal yöntemlerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Ayrıca, sentezlenen MOF-epoksi ve MOF-poliester reçine kompozitlerinin, korozyon direnci incelenmiştir.

Öncelikle, MOF'ların başarılı bir şekilde sentezlendiği ve yapısal karakterizasyonlarının XRD, FT-IR ve TGA analizleri ile doğrulandığı gösterilmiştir. Elde edilen XRD spektrumları, MOF'ların beklenen kristal yapı sahip olduğunu göstermiştir. FT-IR analizleri, ligandların MOF içindeki bağlanma durumunu ve olası kimyasal etkileşimleri değerlendirmek için kullanılmıştır. TGA analizleri ise MOF'ların termal kararlılığını ve MOF'ların metal içeriğini belirlemek için önemli veriler sağlamıştır. MOF-epoksi reçine kompozitlerinin, temas açısı ve adhezyon özellikleri üzerine yapılan testler, MOF'ların epoksi reçine içerisine başarılı bir şekilde dağıtılabildiğini göstermiştir. Bu çalışmanın sonuçları, MOF-epoksi reçine kompozit malzemelerinin potansiyel endüstriyel uygulamaları üzerinde önemli bir etkiye sahip olabileceğini göstermektedir. Ancak, bu kompozitlerin yüzeylerinin hidrofilik karakterde olmasından dolayı korozyon dirençlerinde belirgin bir iyileşme sağlanamamıştır. Bu problemin ortadan kaldırılması amacıyla hidrofobik bir karakter içerecek şekilde GMA ile kimyasal olarak modifiye edilmiş bir MOF hazırlanarak, bu modifiye MOF'un poliester kompozit kaplamadaki korozyon performansı incelenmiştir ve GMA modifiye MOF'un korozyon dayanımında kayda değer bir artış sergilediği belirlenmiştir. Özellikle hidrofobik karakterdeki MOF'ların yüzey kaplamalarındaki performansının optimize edilebilmesi için gelecekteki araştırmalarda daha ileri karakterizasyon çalışmaları yapılmalıdır. Özellikle, kompozit malzemelerin uzun süreli stabilitesi, koroziyon çözümlere karşı direnci ve endüstriyel uygulamalardaki performansları üzerine çalışmalar önerilmektedir.

Özetle, MOF-epoksi ve MOF-poliester reçine kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu, yüzey kaplama kimyası ve malzeme bilimi alanları için bilgi sağlamıştır. Bu çalışma, MOF malzemelerinin yeni kompozit malzemelerdeki korozyon dayanımını geliştirmek için potansiyelini göstermiştir ve gelecekteki araştırmalar için yol gösterici olmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] 'Part I: General Aspects of Corrosion, Corrosion Control, and Corrosion Prevention 1. Definition of Corrosion'.
- [2] N. Sato, 'Basics of Corrosion Chemistry', in *Green Corrosion Chemistry and Engineering*, Wiley, 2011, pp. 1–32. doi: 10.1002/9783527641789.ch1.
- [3] S. Harsimran, K. Santosh, and K. Rakesh, 'OVERVIEW OF CORROSION AND ITS CONTROL: A CRITICAL REVIEW', 2021, *Faculty of Engineering, University of Kragujevac*. doi: 10.24874/PES03.01.002.
- [4] 'Natural material that will increase the corrosion rate of ships up to 99% - Techrecipe'.
- [5] P. R. Roberge, *Handbook of corrosion engineering*. McGraw-Hill, 2000.
- [6] P. M. Scott and P. Combrade, 'General corrosion and stress corrosion cracking of Alloy 600 in light water reactor primary coolants', *Journal of Nuclear Materials*, vol. 524, pp. 340–375, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.jnucmat.2019.04.023.
- [7] N. Sridhar, 'Local Corrosion Chemistry-A Review'.
- [8] G. T. Burstein, C. Liu, R. M. Souto, and S. P. Vines, 'Origins of pitting corrosion', *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 39, no. 1, pp. 25–30, Mar. 2004, doi: 10.1179/147842204225016859.
- [9] A. Sayfa, / Blog, / Korozyon, N. ? Su, and Y. Le İlşks Nedr, 'Korozyon Nedr? Su Yalıtımı le İlşks Nedr?' [Online]. Available: <https://www.uksyap.com/tr/blog/korozyon-nedr-su-yaltm-le-lsks-nedr>
- [10] W. Xu *et al.*, 'Crevice corrosion of U75V high-speed rail steel with varying crevice gap size by in-situ monitoring', *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 16, pp. 1856–1874, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.12.116.
- [11] A. J. BETTS and L. H. BOULTON, 'Crevice corrosion: review of mechanisms, modelling, and mitigation', *British Corrosion Journal*, vol. 28, no. 4, pp. 279–296, Jan. 1993, doi: 10.1179/000705993799156299.
- [12] '0 Types of Pipe Corrosion and How to Prevent Them'. [Online]. Available: <https://polyguard.com/blog/types-of-ppe-corrosion>
- [13] S. R. Yeomans, 'Galvanized Steel in Concrete', in *Galvanized Steel Reinforcement in Concrete*, Elsevier, 2004, pp. 1–289. doi: 10.1016/B978-008044511-3/50016-5.
- [14] 'GALVANİK KOROZYON - Suar Mühendislik'.
- [15] 'How to Benefit You with Our Corrosion (MIC)-Preventing Steel Fire Sprinkler Pipes in Wet Sprinkler Systems?' [Online]. Available: <https://www.fresprnklerppe.com>
- [16] S. Zehra, M. Mobin, and J. Aslam, 'An overview of the corrosion chemistry', in *Environmentally Sustainable Corrosion Inhibitors: Fundamentals and Industrial Applications*, Elsevier, 2021, pp. 3–23. doi: 10.1016/B978-0-323-85405-4.00012-4.

- [17] R. Javaherdashti, 'Environmental Impacts of Corrosion and Assessment Strategies', in *Corrosion Policy Decision Making*, Wiley, 2022, pp. 349–367. doi: 10.1002/9781119764342.ch7.
- [18] J. Poole and / Npr, 'The Impact of War Search Is On To Protect Troops From Deadly IEDs 7-Minute Listen Download Transcript PLAYLIST A scarred blast wall bears witness to the thousands of munitions exploded at a test site on the Aberdeen Proving Ground, a sprawling Army base north of Baltimore', 2024. [Online]. Available: <https://www.npr.org/2009/10/27/114179863/search-s-on-to-protect-troops-from-deadly-eds>
- [19] 'What Is Brass? Dezincification: The Enemy of Brass Plumbing Fixtures'. [Online]. Available: <https://technorm.ca/en/artcles/dezncfcaton-the-enemy-of-brass-plumbng-fxtures/>
- [20] T. A. Jur, J. I. Middleton, A. A. Yurko, R. L. Windham, and J. R. Grey, 'Case Studies in Graphitic Corrosion of Cast Iron Pipe', *Journal of Failure Analysis and Prevention*, vol. 21, no. 2, pp. 376–386, Apr. 2021, doi: 10.1007/s11668-020-01097-0.
- [21] W. Li, R. Cao, L. Xu, and L. Qiao, 'The role of hydrogen in the corrosion and cracking of steels - a review', *Corrosion Communications*, vol. 4, pp. 23–32, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.corcom.2021.10.005.
- [22] 'Scientific Highlight_ Modelling and simulation of Hydrogen embrittlement'.
- [23] '• EC • Season Cracking • Causc Cracking • Intergranular • Ping • SSC • LME • MIC • SCC • HB-HE-HIC-HMx-HTHA • Fague • Erosion • Index Hydrogen Blistering Recognition of Hydrogen Blistering Mechanisms of Hydrogen Blistering', 1995. [Online]. Available: https://www.corrosionclnc.com/types_of_corrosion/hydrogen-blsterng-HB.htm
- [24] 'Advances in corrosion protection coatings: A comprehensive review', *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, vol. 12, no. 4, Dec. 2023, doi: 10.17675/2305-6894-2023-12-4-6.
- [25] L. Yan, W. Deng, N. Wang, X. Xue, J. Hua, and Z. Chen, 'Anti-Corrosion Reinforcements Using Coating Technologies—A Review', Nov. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/polym14214782.
- [26] A. Kausar, 'Anti-corrosion coatings derived from conducting polymeric nanocomposites', in *Conducting Polymer-Based Nanocomposites*, Elsevier, 2021, pp. 185–209. doi: 10.1016/b978-0-12-822463-2.00010-5.
- [27] A. Goyal, H. S. Pouya, E. Ganjian, and P. Claisse, 'A Review of Corrosion and Protection of Steel in Concrete', Oct. 01, 2018, *Springer Verlag*. doi: 10.1007/s13369-018-3303-2.
- [28] B. Fotovvati, N. Namdari, and A. Dehghanghadikolaei, 'On Coating Techniques for Surface Protection: A Review', *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, vol. 3, no. 1, p. 28, Mar. 2019, doi: 10.3390/jmmp3010028.

- [29] H. M. H. Farh, M. E. A. Ben Seghier, and T. Zayed, 'A comprehensive review of corrosion protection and control techniques for metallic pipelines', *Eng Fail Anal*, vol. 143, p. 106885, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.engfailanal.2022.106885.
- [30] P. P. Deshpande, N. G. Jadhav, V. J. Gelling, and D. Sazou, 'Conducting polymers for corrosion protection: a review', *J Coat Technol Res*, vol. 11, no. 4, pp. 473–494, Jul. 2014, doi: 10.1007/s11998-014-9586-7.
- [31] H. Pulikkalparambil, S. Siengchin, and J. Parameswaranpillai, 'Corrosion protective self-healing epoxy resin coatings based on inhibitor and polymeric healing agents encapsulated in organic and inorganic micro and nanocontainers', Oct. 01, 2018, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.nanoso.2018.09.010.
- [32] F. Gao, J. Mu, Z. Bi, S. Wang, and Z. Li, 'Recent advances of polyaniline composites in anticorrosive coatings: A review', Feb. 01, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.106071.
- [33] P. S. Sidky and M. G. Hocking, 'Review of inorganic coatings and coating processes for reducing wear and corrosion', *British Corrosion Journal*, vol. 34, no. 3, pp. 171–183, Mar. 1999, doi: 10.1179/000705999101500815.
- [34] F. Presuel-Moreno, M. A. Jakob, N. Tailleart, M. Goldman, and J. R. Scully, 'Corrosion-resistant metallic coatings', *Materials Today*, vol. 11, no. 10, pp. 14–23, Oct. 2008, doi: 10.1016/S1369-7021(08)70203-7.
- [35] S. G. Croll, 'Surface roughness profile and its effect on coating adhesion and corrosion protection: A review', *Prog Org Coat*, vol. 148, p. 105847, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105847.
- [36] M. F. Montemor, 'Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances', *Surf Coat Technol*, vol. 258, pp. 17–37, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.031.
- [37] H. Fałtynowicz, M. Kułażynski, and S. H. Goodman, 'Epoxies', in *Handbook of Thermoset Plastics*, Elsevier, 2021, pp. 175–229. doi: 10.1016/B978-0-12-821632-3.00014-2.
- [38] M. M. A. Baig and M. A. Samad, 'Epoxy\epoxy composite\epoxy hybrid composite coatings for tribological applications—a review', Jan. 02, 2021, *MDPI AG*. doi: 10.3390/polym13020179.
- [39] N. S. Enikolopyan, M. A. Markevitch, L. S. Sakhonenko, S. Z. Rogovina, and V. G. Oshmyan, 'KINETICS OF EPOXIDE RESINS FORMATION FROM EPICHLOROHYDRIN AND BISPHENOL-A.', *J Polym Sci A1*, vol. 20, no. 5, pp. 1231–1245, 1982, doi: 10.1002/pol.1982.170200507.
- [40] C. Verma *et al.*, 'Epoxy resins as anticorrosive polymeric materials: A review', Nov. 01, 2020, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104741.
- [41] P. Mohan, 'A Critical Review: The Modification, Properties, and Applications of Epoxy Resins', Jan. 2013. doi: 10.1080/03602559.2012.727057.

- [42] X. Shi, T. A. Nguyen, Z. Suo, Y. Liu, and R. Avci, 'Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating', *Surf Coat Technol*, vol. 204, no. 3, pp. 237–245, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.06.048.
- [43] Y.-F. Ai, L. Xia, F.-Q. Pang, Y.-L. Xu, H.-B. Zhao, and R.-K. Jian, 'Mechanically strong and flame-retardant epoxy resins with anti-corrosion performance', *Compos B Eng*, vol. 193, p. 108019, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108019.
- [44] S. Duan *et al.*, 'Influence of active nanofiller ZIF-8 metal-organic framework (MOF) by microemulsion method on anticorrosion of epoxy coatings', *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 624, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.126836.
- [45] B. Wetzels, F. Hauptert, and M. Qiu Zhang, 'Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance', *Compos Sci Technol*, vol. 63, no. 14, pp. 2055–2067, Nov. 2003, doi: 10.1016/S0266-3538(03)00115-5.
- [46] A. R. Ghohrodi, M. Ramezanzadeh, and B. Ramezanzadeh, 'Investigating the thermo-mechanical and UV-shielding properties of a nano-porous Zr(IV)-type metal-organic framework (MOF) incorporated epoxy composite coating', *Prog Org Coat*, vol. 164, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106693.
- [47] H. C. J. Zhou and S. Kitagawa, 'Metal-Organic Frameworks (MOFs)', Aug. 21, 2014, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c4cs90059f.
- [48] A. Mittal, I. Roy, and S. Gandhi, 'Drug Delivery Applications of Metal-Organic Frameworks (MOFs)', in *Drug Carriers*, IntechOpen, 2022. doi: 10.5772/intechopen.103684.
- [49] T. H. Chen, I. Popov, W. Kaveevivitchai, and O. Š. Miljanić, 'Metal-organic frameworks: Rise of the ligands', Aug. 12, 2014, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/cm501657d.
- [50] S. Ali Akbar Razavi and A. Morsali, 'Linker functionalized metal-organic frameworks', *Coord Chem Rev*, vol. 399, p. 213023, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.ccr.2019.213023.
- [51] L. Chai, J. Pan, Y. Hu, J. Qian, and M. Hong, 'Rational Design and Growth of MOF-on-MOF Heterostructures', *Small*, vol. 17, no. 36, Sep. 2021, doi: 10.1002/smll.202100607.
- [52] A. Kirchner, L. Feng, H. F. Drake, E. A. Joseph, and H.-C. Zhou, 'From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials', *Chem Soc Rev*, vol. 47, no. 23, pp. 8611–8638, 2018, doi: 10.1039/C8CS00688A.
- [53] V. V Butova, M. A. Soldatov, A. A. Guda, K. A. Lomachenko, and C. Lamberti, 'Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization', *Russian Chemical Reviews*, vol. 85, no. 3, pp. 280–307, Mar. 2016, doi: 10.1070/RCR4554.

- [54] J. Fu and Y. nan Wu, 'A Showcase of Green Chemistry: Sustainable Synthetic Approach of Zirconium-Based MOF Materials', Jul. 12, 2021, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/chem.202005151.
- [55] M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, A. Tati, and M. Mahdavian, 'Development of an active/barrier bi-functional anti-corrosion system based on the epoxy nanocomposite loaded with highly-coordinated functionalized zirconium-based nanoporous metal-organic framework (Zr-MOF)', *Chemical Engineering Journal*, vol. 408, p. 127361, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127361.
- [56] D. Bůžek, J. Demel, and K. Lang, 'Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66: Stability in an Aqueous Environment and Its Relevance for Organophosphate Degradation', *Inorg Chem*, vol. 57, no. 22, pp. 14290–14297, Nov. 2018, doi: 10.1021/acs.inorgchem.8b02360.
- [57] M. Moharramnejad *et al.*, 'Zinc-based metal-organic frameworks: synthesis and recent progress in biomedical application', *J Inorg Organomet Polym Mater*, vol. 32, no. 9, pp. 3339–3354, Sep. 2022, doi: 10.1007/s10904-022-02385-y.
- [58] Z. Mai and D. Liu, 'Synthesis and Applications of Isoreticular Metal–Organic Frameworks IRMOFs- n ($n = 1, 3, 6, 8$)', *Cryst Growth Des*, vol. 19, no. 12, pp. 7439–7462, Dec. 2019, doi: 10.1021/acs.cgd.9b00879.
- [59] E. Ploetz, H. Engelke, U. Lächelt, and S. Wuttke, 'The Chemistry of Reticular Framework Nanoparticles: MOF, ZIF, and COF Materials', *Adv Funct Mater*, vol. 30, no. 41, Oct. 2020, doi: 10.1002/adfm.201909062.
- [60] S. Soni, P. K. Bajpai, and C. Arora, 'A review on metal-organic framework: Synthesis, properties and ap-plication', *Characterization and Application of Nanomaterials*, vol. 3, no. 2, p. 87, Sep. 2020, doi: 10.24294/can.v3i2.551.
- [61] Y. R. Lee, J. Kim, and W. S. Ahn, 'Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review', Sep. 2013. doi: 10.1007/s11814-013-0140-6.
- [62] A. Dutta, Y. Pan, J.-Q. Liu, and A. Kumar, 'Multicomponent isorecticular metal-organic frameworks: Principles, current status and challenges', *Coord Chem Rev*, vol. 445, p. 214074, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.ccr.2021.214074.
- [63] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, 'Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework', *Nature*, vol. 402, no. 6759, pp. 276–279, Nov. 1999, doi: 10.1038/46248.
- [64] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, 'The chemistry and applications of metal-organic frameworks', 2013, *American Association for the Advancement of Science*. doi: 10.1126/science.1230444.
- [65] H. Furukawa *et al.*, 'Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks', *Science* (1979), vol. 329, no. 5990, pp. 424–428, Jul. 2010, doi: 10.1126/science.1192160.

- [66] L. Chen, H.-F. Wang, C. Li, and Q. Xu, 'Bimetallic metal–organic frameworks and their derivatives', *Chem Sci*, vol. 11, no. 21, pp. 5369–5403, 2020, doi: 10.1039/D0SC01432J.
- [67] S. Liu *et al.*, 'Recent advances in bimetallic metal–organic frameworks (BMOFs): synthesis, applications and challenges', *New Journal of Chemistry*, vol. 46, no. 29, pp. 13818–13837, 2022, doi: 10.1039/D2NJ01994A.
- [68] K. Ikigaki *et al.*, 'MOF-on-MOF: Oriented Growth of Multiple Layered Thin Films of Metal–Organic Frameworks', *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 58, no. 21, pp. 6886–6890, May 2019, doi: 10.1002/anie.201901707.
- [69] C. Liu, J. Wang, J. Wan, and C. Yu, 'MOF-on-MOF hybrids: Synthesis and applications', Apr. 01, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.ccr.2020.213743.
- [70] J. Ha and H. R. Moon, 'Synthesis of MOF-on-MOF architectures in the context of interfacial lattice matching', *CrystEngComm*, vol. 23, no. 12, pp. 2337–2354, Mar. 2021, doi: 10.1039/d0ce01883j.
- [71] B. Chen *et al.*, 'Synthesis and characterization of the interpenetrated MOF-5', *J Mater Chem*, vol. 20, no. 18, pp. 3758–3767, 2010, doi: 10.1039/b922528e.
- [72] N. Stock and S. Biswas, 'Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites', *Chem Rev*, vol. 112, no. 2, pp. 933–969, Feb. 2012, doi: 10.1021/cr200304e.
- [73] T. Saeed *et al.*, 'Structure, nomenclature and viable synthesis of micro/nanoscale metal organic frameworks and their remarkable applications in adsorption of organic pollutants', Dec. 01, 2020, *Elsevier Inc.* doi: 10.1016/j.microc.2020.105579.
- [74] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, 'Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks', *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, no. 30, pp. 4670–4679, Jul. 2005, doi: 10.1002/anie.200462786.
- [75] M. Eddaoudi *et al.*, 'Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage', *Science (1979)*, vol. 295, no. 5554, pp. 469–472, Jan. 2002, doi: 10.1126/science.1067208.
- [76] N. L. Rosi *et al.*, 'Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks', *Science (1979)*, vol. 300, no. 5622, pp. 1127–1129, May 2003, doi: 10.1126/science.1083440.
- [77] B. You, N. Jiang, M. Sheng, W. S. Drisdell, J. Yano, and Y. Sun, 'Bimetal–Organic Framework Self-Adjusted Synthesis of Support-Free Nonprecious Electrocatalysts for Efficient Oxygen Reduction', *ACS Catal*, vol. 5, no. 12, pp. 7068–7076, Dec. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b02325.
- [78] D. Cai *et al.*, 'Rational synthesis of metal–organic framework composites, hollow structures and their derived porous mixed metal oxide hollow structures', *J Mater Chem A Mater*, vol. 4, no. 1, pp. 183–192, 2016, doi: 10.1039/C5TA07085F.

- [79] K. M. Park, H. Kim, J. Murray, J. Koo, and K. Kim, 'A facile preparation method for nanosized MOFs as a multifunctional material for cellular imaging and drug delivery', *Supramol Chem*, vol. 29, no. 6, pp. 441–445, Jun. 2017, doi: 10.1080/10610278.2016.1266359.
- [80] S. Choi and M. Oh, 'Well-Arranged and Confined Incorporation of PdCo Nanoparticles within a Hollow and Porous Metal–Organic Framework for Superior Catalytic Activity', *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, no. 3, pp. 866–871, Jan. 2019, doi: 10.1002/anie.201812827.
- [81] M. H. Shahini, H. E. Mohammadloo, M. Ramezanzadeh, and B. Ramezanzadeh, 'Recent innovations in synthesis/characterization of advanced nano-porous metal-organic frameworks (MOFs); current/future trends with a focus on the smart anti-corrosion features', *Mater Chem Phys*, vol. 276, p. 125420, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.125420.
- [82] U. Ryu *et al.*, 'Recent advances in process engineering and upcoming applications of metal–organic frameworks', *Coord Chem Rev*, vol. 426, p. 213544, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.ccr.2020.213544.
- [83] P. A. Julien, C. Mottillo, and T. Friščić, 'Metal–organic frameworks meet scalable and sustainable synthesis', *Green Chemistry*, vol. 19, no. 12, pp. 2729–2747, 2017, doi: 10.1039/C7GC01078H.
- [84] M. Safaei, M. M. Foroughi, N. Ebrahimpour, S. Jahani, A. Omid, and M. Khatami, 'A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications', *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 118, pp. 401–425, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.trac.2019.06.007.
- [85] C. M. Oliva González, B. I. Kharisov, O. V. Kharissova, and T. E. Serrano Quezada, 'Synthesis and applications of MOF-derived nanohybrids: A review', *Mater Today Proc*, vol. 46, pp. 3018–3029, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.12.1231.
- [86] I. Diah Rahmawati, R. Ediat, and D. Prasetyoko, 'Synthesis of UiO-66 Using Solvothermal Method at High Temperature', 2014.
- [87] C. McKinstry, R. J. Cathcart, E. J. Cussen, A. J. Fletcher, S. V. Patwardhan, and J. Sefcik, 'Scalable continuous solvothermal synthesis of metal organic framework (MOF-5) crystals', *Chemical Engineering Journal*, vol. 285, pp. 718–725, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.10.023.
- [88] D. Sud and G. Kaur, 'A comprehensive review on synthetic approaches for metal-organic frameworks: From traditional solvothermal to greener protocols', *Polyhedron*, vol. 193, p. 114897, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.poly.2020.114897.
- [89] P. T. Phan, J. Hong, N. Tran, and T. H. Le, 'The Properties of Microwave-Assisted Synthesis of Metal–Organic Frameworks and Their Applications', *Nanomaterials*, vol. 13, no. 2, p. 352, Jan. 2023, doi: 10.3390/nano13020352.

- [90] T. Chatterjee, S. K. Rahaman, and S. M. Alam, ‘Sonochemical synthesis of metal–organic frameworks’, in *Synthesis of Metal–Organic Frameworks Via Water-based Routes*, Elsevier, 2024, pp. 121–142. doi: 10.1016/B978-0-323-95939-1.00015-0.
- [91] W.-J. Son, J. Kim, J. Kim, and W.-S. Ahn, ‘Sonochemical synthesis of MOF-5’, *Chemical Communications*, no. 47, p. 6336, 2008, doi: 10.1039/b814740j.
- [92] X. qiang Cao, X. Wang, M. Chen, F. Xiao, Y. meng Huang, and X. jun Lyu, ‘Synthesis of nanoscale zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) using reverse micro-emulsion for Congo red adsorption’, *Sep Purif Technol*, vol. 260, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2020.118062.
- [93] S. Głowniak, B. Szczęśniak, J. Choma, and M. Jaroniec, ‘Mechanochemistry: Toward green synthesis of metal–organic frameworks’, *Materials Today*, vol. 46, pp. 109–124, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.008.
- [94] K. K. Gangu, S. Maddila, S. B. Mukkamala, and S. B. Jonnalagadda, ‘A review on contemporary Metal–Organic Framework materials’, *Inorganica Chim Acta*, vol. 446, pp. 61–74, May 2016, doi: 10.1016/j.ica.2016.02.062.
- [95] F. Seidi *et al.*, ‘Metal-organic framework (MOF)/epoxy coatings: A review’, Jun. 01, 2020, *MDPI AG*. doi: 10.3390/ma13122881.
- [96] R. Freund *et al.*, ‘The Current Status of MOF and COF Applications’, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 60, no. 45, pp. 23975–24001, Nov. 2021, doi: 10.1002/anie.202106259.
- [97] P. Falcaro, R. Ricco, C. M. Doherty, K. Liang, A. J. Hill, and M. J. Styles, ‘MOF positioning technology and device fabrication’, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 16, pp. 5513–5560, 2014, doi: 10.1039/C4CS00089G.
- [98] S. He *et al.*, ‘Metal-organic frameworks for advanced drug delivery’, Aug. 01, 2021, *Chinese Academy of Medical Sciences*. doi: 10.1016/j.apsb.2021.03.019.
- [99] A. M. Shultz, O. K. Farha, J. T. Hupp, and S. T. Nguyen, ‘A Catalytically Active, Permanently Microporous MOF with Metalloporphyrin Struts’, *J Am Chem Soc*, vol. 131, no. 12, pp. 4204–4205, Apr. 2009, doi: 10.1021/ja900203f.
- [100] A. Kumari, S. Kaushal, and P. P. Singh, ‘Bimetallic metal organic frameworks heterogeneous catalysts: Design, construction, and applications’, *Mater Today Energy*, vol. 20, p. 100667, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.mtener.2021.100667.
- [101] X. Zhao and X. Miao, ‘Metal–organic framework constructed by flexible ligands: A versatile platform towards efficient fluorescence sensing, adsorption separation and heterogeneous catalysis’, Mar. 01, 2024, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.ccr.2023.215611.
- [102] H. Gul Zaman, L. Baloo, R. Pendyala, P. Singa, S. Ilyas, and S. Kutty, ‘Produced Water Treatment with Conventional Adsorbents and MOF as an Alternative: A Review’, *Materials*, vol. 14, no. 24, p. 7607, Dec. 2021, doi: 10.3390/ma14247607.

- [103] H. M. Abd El Salam, 'Bio-Sustainable Alternatives Synthesis of Nanoporous Activated Carbon @Al-MOF for the Adsorption of Hazardous Organic Dyes from Wastewater', *Water Air Soil Pollut*, vol. 234, no. 9, Sep. 2023, doi: 10.1007/s11270-023-06572-6.
- [104] Y. Ren, G. H. Chia, and Z. Gao, 'Metal-organic frameworks in fuel cell technologies', 2013, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.nantod.2013.11.004.
- [105] N. F. H. Nik Zaiman, N. Shaari, and N. A. M. Harun, 'Developing metal-organic framework-based composite for innovative fuel cell application: An overview', Feb. 01, 2022, *John Wiley and Sons Ltd.* doi: 10.1002/er.7198.
- [106] X. Yang and Q. Xu, 'Bimetallic Metal–Organic Frameworks for Gas Storage and Separation', *Cryst Growth Des*, vol. 17, no. 4, pp. 1450–1455, Apr. 2017, doi: 10.1021/acs.cgd.7b00166.
- [107] B. Chen *et al.*, 'A microporous metal-organic framework for gas-chromatographic separation of alkanes', *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 45, no. 9, pp. 1390–1393, Feb. 2006, doi: 10.1002/anie.200502844.
- [108] E. P. Valadez Sánchez, H. Gliemann, K. Haas-Santo, C. Wöll, and R. Dittmeyer, 'ZIF-8 SURMOF Membranes Synthesized by Au-Assisted Liquid Phase Epitaxy for Application in Gas Separation', *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 88, no. 11, pp. 1798–1805, Nov. 2016, doi: 10.1002/cite.201600061.
- [109] J. P. Marco-Lozar, J. Juan-Juan, F. Suárez-García, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, 'MOF-5 and activated carbons as adsorbents for gas storage', *Int J Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 3, pp. 2370–2381, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.11.023.
- [110] T. Xia, F. Zhu, K. Jiang, Y. Cui, Y. Yang, and G. Qian, 'A luminescent ratiometric pH sensor based on a nanoscale and biocompatible Eu/Tb-mixed MOF', *Dalton Transactions*, vol. 46, no. 23, pp. 7549–7555, 2017, doi: 10.1039/C7DT01604B.
- [111] Y. Shu, Q. Ye, T. Dai, Q. Xu, and X. Hu, 'Encapsulation of Luminescent Guests to Construct Luminescent Metal–Organic Frameworks for Chemical Sensing', *ACS Sens*, vol. 6, no. 3, pp. 641–658, Mar. 2021, doi: 10.1021/acssensors.0c02562.
- [112] C. Zhou *et al.*, 'Metal organic frameworks (MOFs) as multifunctional nanoplatform for anticorrosion surfaces and coatings', *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 305, p. 102707, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.cis.2022.102707.
- [113] M. Honarvar Nazari *et al.*, 'Nanocomposite organic coatings for corrosion protection of metals: A review of recent advances', *Prog Org Coat*, vol. 162, p. 106573, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106573.
- [114] M. Ramezanzadeh and B. Ramezanzadeh, 'Thermomechanical and anticorrosion characteristics of metal-organic frameworks', in *Metal-Organic Frameworks for Chemical Reactions*, Elsevier, 2021, pp. 295–330. doi: 10.1016/b978-0-12-822099-3.00012-5.

- [115] S. Zafari, M. Niknam Shahrak, and M. Ghahramaninezhad, 'New MOF-Based Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Media', *Metals and Materials International*, vol. 26, no. 1, pp. 25–38, Jan. 2020, doi: 10.1007/s12540-019-00307-1.
- [116] X. Zhang, Y. Zhang, Y. Wang, D. Gao, and H. Zhao, 'Preparation and corrosion resistance of hydrophobic zeolitic imidazolate framework (ZIF-90) film @Zn-Al alloy in NaCl solution', *Prog Org Coat*, vol. 115, pp. 94–99, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.porgcoat.2017.11.013.
- [117] R. Majidi, A. Farhadi, I. Danaee, N. B. Panah, D. Zarei, and S. Nikmanesh, 'Investigation of synthesized planar Cu-MOF and spherical Ni-MOF nanofillers for improving the anti-corrosion performance of epoxy coatings', *Prog Org Coat*, vol. 183, p. 107803, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.porgcoat.2023.107803.
- [118] M. Ramezanzadeh, A. Tati, G. Bahlakeh, and B. Ramezanzadeh, 'Construction of an epoxy composite coating with exceptional thermo-mechanical properties using Zr-based NH₂-UiO-66 metal-organic framework (MOF): Experimental and DFT-D theoretical explorations', *Chemical Engineering Journal*, vol. 408, p. 127366, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127366.
- [119] S. M. Lashgari, H. Yari, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, and M. Ramezanzadeh, 'Application of nanoporous cobalt-based ZIF-67 metal-organic framework (MOF) for construction of an epoxy-composite coating with superior anti-corrosion properties', *Corros Sci*, vol. 178, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2020.109099.
- [120] J. Abdi, M. Izadi, and M. Bozorg, 'Improvement of anti-corrosion performance of an epoxy coating using hybrid UiO-66-NH₂/carbon nanotubes nanocomposite', *Sci Rep*, vol. 12, no. 1, Dec. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-14854-y.
- [121] M. Y. Zorainy, M. Sheashea, S. Kaliaguine, M. Gobara, and Daria. C. Boffito, 'Facile solvothermal synthesis of a MIL-47(V) metal-organic framework for a high-performance Epoxy/MOF coating with improved anticorrosion properties', *RSC Adv*, vol. 12, no. 15, pp. 9008–9022, 2022, doi: 10.1039/D1RA08950A.
- [122] N. Keshmiri, P. Najmi, M. Ramezanzadeh, and B. Ramezanzadeh, 'A novel approach towards controlled growth of metal-organic framework ZIF-8 thin film on steel with excellent corrosion protection', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 117, pp. 157–171, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.jiec.2022.09.052.
- [123] M. Keramatinia, B. Ramezanzadeh, and M. Mahdavian, 'Unlocking the potential of a zirconium-based MOF for advanced protective coatings: Delve into the UIO-66 smart release functioning for a bio-based Zn²⁺ complex', *Surf Coat Technol*, vol. 481, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.surfcoat.2024.130578.
- [124] M. Zhang, L. Ma, L. Wang, Y. Sun, and Y. Liu, 'Insights into the Use of Metal-Organic Framework As High-Performance Anticorrosion Coatings', *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, no. 3, pp. 2259–2263, Jan. 2018, doi: 10.1021/acsami.7b18713.

- [125] M. H. Shahini, H. E. Mohammadloo, M. Ramezanzadeh, and B. Ramezanzadeh, 'Recent innovations in synthesis/characterization of advanced nano-porous metal-organic frameworks (MOFs); current/future trends with a focus on the smart anti-corrosion features', *Mater Chem Phys*, vol. 276, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.125420.
- [126] N. Zhou *et al.*, 'Two-dimensional oriented growth of Zn-MOF-on-Zr-MOF architecture: A highly sensitive and selective platform for detecting cancer markers', *Biosens Bioelectron*, vol. 123, pp. 51–58, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.bios.2018.09.079.
- [127] M. Athar, P. Rzepka, D. Thoeny, M. Ranocchiari, and J. Anton van Bokhoven, 'Thermal degradation of defective high-surface-area UiO-66 in different gaseous environments', *RSC Adv*, vol. 11, no. 61, pp. 38849–38855, 2021, doi: 10.1039/D1RA05411B.
- [128] T. K. Tajnšek *et al.*, 'Design and degradation of permanently porous vitamin C and zinc-based metal-organic framework', *Commun Chem*, vol. 5, no. 1, p. 24, Feb. 2022, doi: 10.1038/s42004-022-00639-x.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

Sabri Kağan SIRT Yüksek Lisans Tezi			
ORJİNALLIK RAPORU			
%6	%5	%3	%3
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ
BİRİNCİL KAYNAKLAR			
1	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	%2	
2	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	%1	
3	dk.fdv.uni-lj.si İnternet Kaynağı	<%1	
4	www.researchgate.net İnternet Kaynağı	<%1	
5	Sayantan Choudhury, Ahaskar Karde, Sudhakar Panda, M. Sami. "Primordial non-Gaussianity from ultra slow-roll Galileon inflation", Journal of Cosmology and Astroparticle Physics, 2024 Yayın	<%1	
6	iris.unime.it İnternet Kaynağı	<%1	
7	Somayeh Tajik, Hadi Beitollahi, Fariba Garkani Nejad, Kent O. Kirlikovali et al. "Recent Electrochemical Applications of Metal-	<%1	

KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

- ☐ Kurum izni gerekmektedir.
- ☒ Kurum izni gerekmemektedir.

Sabri Kağan SIRT
(İmza)

